

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 3348

Article Principal

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PAR

Paulette MAHÉ-PAILLERET

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CHIMIQUE ET STRUCTURALE DES COMPOSÉS AB_2O_3 RENCONTRÉS DANS LES SYSTÈMES Mo-V-O, U-V-O ET U-Mo-O.

Soutenue le 3 décembre 1969 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN	<i>Président.</i>
H. BRUSSET	} <i>Examineurs.</i>
P. SILBER	
W. FREUNDLICH	

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 3348

Article Principal

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PAR

Paulette MAHÉ-PAILLERET

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CHIMIQUE ET STRUCTURALE DES COMPOSÉS AB_2O_8 RENCONTRÉS DANS LES SYSTÈMES Mo-V-O, U-V-O ET U-Mo-O.

Soutenue le 3 décembre 1969 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN	<i>Président.</i>
H. BRUSSET	} <i>Examineurs.</i>
P. SILBER	
W. FREUNDLICH	

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1970



A MON MAÎTRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

A MONSIEUR WILLIAM FREUNDLICH
DIRECTEUR SCIENTIFIQUE AU C. N. R. S.

Hommage de ma profonde reconnaissance

A MES PARENTS

Témoignage d'affection

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Sorbonne que dirige Monsieur le Professeur A. Chrétien.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour la bienveillante attention qu'il m'a toujours accordée.

Messieurs les Professeurs H. Brusset et P. Silber ont bien voulu me faire l'honneur de faire partie du Jury de cette thèse. Je les prie de bien vouloir agréer mes sincères remerciements.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur William Freundlich, Directeur Scientifique au C. N. R. S. qui a dirigé cette thèse. Après m'avoir initiée à la recherche, au cours d'une thèse de 3^e Cycle, il a porté un intérêt constant à ce travail et ses conseils judicieux m'ont été d'un grand appui.

Je dois remercier Monsieur A. Rimsky, Maître de Recherches au C. N. R. S, et le laboratoire de Cristallographie qui a bien voulu mettre à ma disposition une partie de ses appareils.

Mes remerciements vont aussi à Madame Zeyons pour l'aide amicale et efficace qu'elle m'a apportée au cours des calculs réalisés au Centre Blaise Pascal.

Je remercie également Monsieur A. Erb pour ses conseils et son grand dévouement. Je tiens ici à souligner le climat de sympathie et d'amitié que j'ai rencontré auprès de tous les chercheurs et techniciens du laboratoire.

Contribution à l'étude chimique et structurale des composés AB_2O_8 rencontrés dans les systèmes, $Mo-V-O$, $U-V-O$ et $U-Mo-O$

par

Paulette MAHÉ-PAILLERET

Laboratoire de Chimie Minérale de la Sorbonne
(Professeur A. Chrétien).

INTRODUCTION

Les systèmes ternaires des éléments du groupe VI-A ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années : en particulier, les oxydes ternaires du molybdène, du tungstène et de l'uranium avec le vanadium, ainsi que les oxydes ternaires de l'uranium avec le molybdène ou le tungstène.

L'étude du système $MoO_3-V_2O_5$ par Magnéli [1] [2] a mis en évidence le composé MoV_2O_8 . Cette phase est obtenue en chauffant à 700° un mélange des deux oxydes en proportion équimoléculaire, en tubes scellés sous vide.

Ce composé a été confirmé au cours de l'établissement du diagramme solide-liquide du système $MoO_3-V_2O_5$ par analyse thermique différentielle [3] [4].

En présence d'anhydride sulfureux, la réduction du mélange $MoO_3-V_2O_5$ a donné à 650° C une nouvelle phase $MoVO_3$ qui a été retrouvée par réaction à l'état solide entre les oxydes MoO_3 et VO_2 [4].

(*) Thèse de doctorat d'État ès sciences physiques présentée à la Faculté des Sciences de Paris, le 3 décembre 1969.

Des travaux parallèles dans le système tungstène-vanadium-oxygène par thermolyse ou réduction par le tungstène d'un mélange équimoléculaire des deux oxydes WO_3 et V_2O_5 ont été entrepris au laboratoire [5] [6] [7].

En ce qui concerne le système uranium-vanadium-oxygène, Bobo a signalé l'existence de cinq phases, mais aucune étude cristallographique n'a été entreprise [8].

Une autre phase de composition UV_2O_6 a été formée par interaction des oxydes UO_2 et V_2O_5 , comprimés et chauffés entre 900° et $1\,200^\circ$ sous argon [9].

Une étude par R. X des oxydes ternaires d'uranium et de vanadium indique également l'existence de trois de ces phases et précise le système et les paramètres cristallins de UV_2O_6 [10].

Quant aux combinaisons des éléments U-Mo-O, les principaux travaux en sont dus à L. M. Kovba et V. K. Trunov [11]. Une étude du ternaire UO_2 - MoO_2 - MoO_3 leur a permis de mettre en évidence les phases UMo_2O_8 , $\text{UMo}_7\text{O}_{22}$, $\text{UMo}_{10}\text{O}_{32}$, $\text{UMo}_{11}\text{O}_{35}$ et UMoO_5 .

Signalons également les deux phases UMoO_6 et UWO_6 dont les diagrammes de poudre ont été rapportés [12].

Il nous a paru intéressant de poursuivre certains de ces travaux. Nous nous sommes limités aux systèmes Mo-V-O et U-V-O. Notre but était principalement de préciser les données cristallographiques des phases identifiées. Afin de mieux élucider les relations qui pouvaient exister entre les différents composés — du type AB_2O_8 — rencontrés.

Après un rappel des méthodes expérimentales utilisées, nous exposons les résultats concernant :

1) le système Mo-V-O et les structures cristallines des phases MoV_2O_8 et $\text{MoV}_2\text{O}_{7,8}$.

2) Le système U-V-O et la structure cristalline de la phase UV_2O_8 .

3) La structure cristalline de la phase UMo_2O_8 .

I. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

L'étude des différents systèmes, la synthèse des composés identifiés et la préparation des monocristaux reposent sur des réactions à l'état solide entre oxydes, avec ou sans fusion. Les méthodes physiques mises en jeu sont principalement la diffraction des R. X par un monocristal. Dans le cas du système U-V-O, la magnétochimie a été nécessaire.

A. Technique opératoire.

1. APPAREILLAGE ET SYNTHÈSE CHIMIQUE

Les réactions sont réalisées avec des mélanges homogènes des produits initiaux, finement broyés au mortier d'agate pris en proportions déterminées, puis comprimés en pastilles sous 10 t/cm^2 . Le four électrique utilisé pour les cuissons est à enroulement de nichrome, permettant d'atteindre une température de $1\,050^\circ \text{C}$. Celle-ci est repérée par un couple chromel/alumel; la régulation thermique est réalisée à $\pm 5^\circ \text{C}$. Le tube à réaction, en réfractaire silico-alumineux (Pythagoras) est relié à un système à vide permettant de travailler sous pression réduite (10^{-3} mm de Hg).

Les expériences sont faites à l'air libre, ou sous vide en nacelle de platine et en ampoules de silice scellées sous vide.

2. PRODUITS DE DÉPART

Oxydes de vanadium.

L'oxyde de vanadium V_2O_5 est un produit commercial titrant 99,6 % de V_2O_5 .

L'oxyde V_2O_3 est préparé en réduisant V_2O_5 par l'hydrogène, pendant deux heures à 600° afin d'éviter la fusion de V_2O_5 ; puis six heures à 900° .

L'oxyde VO_2 est obtenu en chauffant sous vide à 900° pendant 96 heures un mélange équimoléculaire de V_2O_3 et V_2O_5 suivant la réaction :



Oxyde de molybdène.

L'oxyde MoO_3 utilisé est un produit commercial pur pour analyses.

— *Oxydes d'uranium.*

Les oxydes d'uranium mis en jeu sont obtenus à partir du « trioxyde jaune » monohydraté, $UO_3 \cdot H_2O$.

Ce monohydrate donne l'oxyde anhydre UO_3 orangé, à 350°C sous 10^{-1} mm de Hg .

Par thermolyse de UO_3 à 750°C , pendant une heure, à l'air, on prépare l'oxyde U_3O_8 .

B. Magnétochimie

Nous avons été amené à effectuer des mesures magnétiques, afin de différencier deux composés très voisins, leurs diagrammes de R. X se montrant identiques. L'investigation a porté sur le composé solide; l'étude en solution risquait de faire varier les degrés d'oxydation des éléments.

La méthode utilisée est celle de Faraday.

L'échantillon placé dans un tube de verre Pyrex, dans lequel on peut faire le vide, a la forme d'un cylindre allongé de 10 cm de longueur.

Le diamagnétisme seul du tube a été déterminé, et ne varie pas avec la température de 90° à 800°K .

Si l'on désigne par χ la susceptibilité magnétique de la substance, placée dans un champ magnétique non uniforme, et par m sa masse, cette substance est soumise à la force :

$$F = k \cdot \Delta m = m \cdot \chi \cdot H_y \frac{dH_y}{dx} \quad (1)$$

H_y = champ magnétique,

$\frac{dH_y}{dx}$ = gradient de champ dans la direction x de la force.

On tire de cette relation, la valeur de la susceptibilité :

$$\chi = A \cdot \frac{\Delta m}{m}$$

La valeur de A est déterminée une fois pour toutes avec une substance de susceptibilité connue (sel de Mohr) dans la position pour laquelle la force est maxima le long de l'axe un cathétomètre permet de préciser cette position.

L'appareil utilisé est un électro-aimant Beaudoin, alimenté par un redresseur, fournissant un courant continu de 40 A sous 110 V. La force est mesurée au moyen d'une balance Mettler au centième de milligramme.

L'un des deux composés s'est montré diamagnétique, l'autre paramagnétique; pour ce dernier, nous avons ainsi pu suivre la variation thermique de la susceptibilité, après correction du diamagnétisme des ions. Cette variation était linéaire et en bon accord avec la relation de Curie-Weiss :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C}$$

χ , susceptibilité magnétique molaire; $\frac{1}{C}$, pente de la droite; C, constante de Curie;
 θ , point de Curie
 (T et θ , températures absolues).

C. Détermination des structures.

Les phases ont été identifiées par spectre de poudre Debye-Scherrer, en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre. Les diagrammes de poudre étaient très nets.

Les monocristaux des phases préparées se présentaient sous forme d'aiguilles. Leurs dimensions étaient en général assez faibles : 0,02 mm d'épaisseur pour 0,2 mm de long.

1. CHOIX DE LA LONGUEUR D'ONDE

La valeur du coefficient d'absorption, nous est donnée par la relation :

$$\mu(\text{cm}^{-1}) = \frac{d}{M} \sum_i n_i \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \cdot A_i$$

d = densité du composé,

M = masse moléculaire du composé,

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$ = coefficient d'absorption massique de l'élément i (sa valeur est fournie par les tables),

n_i = nombre d'atomes de l'élément i ,

A_i = masse atomique de l'élément i .

Les valeurs obtenues pour le coefficient d'absorption étaient en général élevées, mais notre cristal était suffisamment petit pour que l'on puisse négliger les corrections d'absorption. En raison de la présence d'un certain fond continu avec la radiation $K\alpha$ du Cu, pouvant entacher d'erreur la mesure des intensités, nous avons réalisé les enregistrements du composé UV_2O_8 avec la radiation $K\alpha$ du molybdène.

2. ENREGISTREMENT DES CLICHÉS DE MONOCRISTAUX

Les cristaux utilisés, présentant une direction d'allongement, l'orientation choisie pour les diagrammes de cristal tournant est telle que le faisceau de rayons X soit normal à cette direction.

Le cristal tourne autour d'une rangée réticulaire, parallèle à cette direction.

Lorsqu'une répartition symétrique des taches de diffraction sur les différentes strates, par rapport à un plan dont la trace est confondue avec la strate équatoriale, est constatée, nous pouvons en déduire que nous avons dans le cristal :

- un miroir perpendiculaire à la direction de rotation,
- ou un axe d'ordre pair confondu avec la direction de rotation.

Cette direction d'allongement, nous donne l'un des paramètres.

La direction de rotation ainsi repérée, nous pouvons enregistrer les clichés de Weissenberg en utilisant la méthode du faisceau équii-incliné avec $|\mu|_n = |\nu|_n$. Nous employons respectivement :

- une anticathode de Cu et un filtre de nickel pour éliminer la raie $K\beta$ du cuivre;
- une anticathode de Mo et un filtre de zirconium pour éliminer la raie $K\beta$ du molybdène.

Les clichés donnent les transformées des axes réciproques, perpendiculaires à l'axe de rotation, d'où la mise en évidence des deux autres périodicités; ces axes se transforment en des droites parallèles sur la strate équatoriale, puisqu'ils passent par l'origine du réseau réciproque.

Les clichés manifestent la présence de plans ou d'axes de symétrie par un examen attentif des taches.

Les clichés de cristal tournant et les strates de Weissenberg donnent ainsi les 6 paramètres ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). Les valeurs de ces paramètres sont ensuite vérifiées et précisées grâce au diagramme Debye-Scherrer.

3. GROUPE SPATIAL

L'examen des seules réflexions possibles, en identifiant les taches des différentes strates enregistrées conduit aux groupes d'espace compatibles. La symétrie et les réflexions sont confirmées par une étude du monocristal sur goniomètre de précession de Buerger.

4. DENSITÉ MESURÉE ET DENSITÉ THÉORIQUE

La mesure de la densité d des phases est réalisée par pycnométrie sur poudre dans le xylène ou le bromoforme, après un dégazage prolongé.

Le nombre de motifs par maille est donné par la relation :

$$Z = \frac{V \cdot N \cdot d}{M}$$

avec

V = volume de la maille,

$N = 6,02 \cdot 10^{23}$,

M = masse moléculaire,

d = densité.

5. MESURE DES INTENSITÉS ET CORRECTIONS

Pour les différentes strates, les mesures des intensités des taches de diffraction, enregistrées sur les clichés de Weissenberg, permettent de déterminer la structure cristalline c'est-à-dire les positions des atomes dans la maille élémentaire.

Les intensités intégrées des taches sont mesurées photométriquement au microdensitomètre. Pour tenir compte du fond continu variable suivant les différentes zones du cliché, nous avons mesuré pour chaque tache son énergie lumineuse et l'énergie moyenne du fond continu environnant.

Elles subissent ensuite les corrections géométriques suivantes : correction de polarisation et correction de Lorentz.

Les calculs sont réalisés sur ordinateur C. D. C. 3600. Dans le programme de calcul la méthode de Wilson est appliquée et permet d'obtenir les valeurs des facteurs d'échelle et du facteur de température moyen.

6. RECHERCHE DES POSITIONS ATOMIQUES

a) *Fonction de Patterson.*

Il existe une relation de Fourier entre les distances des atomes répartis dans un cristal, et les intensités des R. X diffractés par ces atomes. On définit ainsi la fonction :

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z) \cdot \rho(x + u, y + v, z + w) dx \cdot dy \cdot dz$$

« carré de convolution » de la structure.

Cette fonction fait apparaître le produit de la densité électronique en un point de la maille (x, y, z) et celle du point $(x + u, y + v, z + w)$.

Nous voyons que la fonction de Patterson passe par un maximum (pic) lorsque le vecteur de composantes (u, v, w) est interatomique. Par contre, si aucun atome ne se trouve à l'une des extrémités de ce vecteur, $P(u, v, w)$ est nulle.

b) *Réalisation pratique.*

Nous réduisons la triple sommation, en une double dans un des plans grâce au photosommateur de Von Eller qui permet d'additionner photographiquement les termes de la somme.

L'étude de la figure formée par les pics de la fonction de Patterson autour de l'origine permet de donner les positions des atomes lourds.

En effet, les sommets de Patterson correspondant aux vecteurs joignant les atomes lourds ont comme poids Z^2 ; pour des atomes lourds, les sommets se dégagent donc nettement. Nous pouvons ainsi interpréter la figure de Patterson de ces atomes, en considérant les symétries, le groupe d'espace et la multiplicité.

Une première hypothèse de structure peut être ainsi formulée uniquement avec les atomes lourds. Celle-ci peut être confirmée par un premier calcul de facteurs de structure F_{cal} que nous comparons aux facteurs de structure observés F_{obs} . Ces affinements peuvent être obtenus sur ordinateur C. D. C. 3600 selon un programme procédant par essais et retouches, mis au point par Borène et Rimsky (13).

Nous entreprenons ensuite une étude à trois dimensions en tenant compte de tous les atomes de la structure et de toutes les strates enregistrées. Dans l'affinement, nous comparons $F_{obs}(hkl)$ et $F_{cal}(hkl)$; cet affinement porte sur les positions atomiques et sur le coefficient de température de chaque atome supposé isotrope.

c) *Précision de cette détermination.*

Le degré de précision ou coefficient de corrélation de la structure est considéré en calculant le coefficient de corrélation linéaire de statistique selon la méthode de Rimsky [14].

$$r = \sqrt{b_1 \cdot b_2}$$

b_1 et b_2 étant respectivement les pentes de la droite d'estimation et de la droite de régression.

Le calcul donne directement la valeur de r .

La précision sur les positions atomiques est alors donnée avec cette méthode par la relation :

$$\sigma(x_n) = \frac{K}{Z_n \sqrt{2}} \left(\frac{\pi}{2p} \right) \left[\frac{1}{A} \sum_{m=1}^N Z_m^2 \right]^{1/2}$$

avec $K = 1 - r^2$

Z_n est le numéro atomique de l'atome n .

A = la surface de la projection considérée de la maille cristalline.

p est un facteur expérimental décrivant la densité électronique de l'atome n au voisinage de son centre; il est déterminé à partir de la carte de densité électronique. Cette valeur est en général prise égale à 5.

II. ÉTUDE DU SYSTÈME MOLYBDÈNE-VANADIUM-OXYGÈNE

Nous avons repris l'étude du système molybdène-vanadium-oxygène dans le domaine de compositions $\text{MoV}_2\text{O}_{8-x}$ ($0 \leq x \leq 2$) [15].

La dégradation est obtenue en réduisant progressivement par le molybdène, un mélange équimoléculaire des deux oxydes MoO_3 et V_2O_5 . On opère en tubes de silice scellés sous vide élevé. Les mélanges utilisés sous forme de pastilles, sont chauffés, suivant, les cas, de 400° à $1\,000^\circ$ pendant 24 heures.

La réduction s'effectue suivant le schéma :



Après traitement à 500° , l'analyse radiocristallographique permet de distinguer trois stades, en relation avec l'évolution des degrés d'oxydation du molybdène et du vanadium.

1° Évolution stœchiométrique de la phase (I) MoV_2O_8 , puis apparition de la phase (II) $\text{MoV}_2\text{O}_{7,5}$ (Mo^{+6} , V^{+5} , V^{+4} , avec $\text{V}^{+5}/\text{V}^{+4} \geq 1$).

2° Destruction de la phase (II) au profit de la (III) MoVO_5 et de VO_2 (Mo^{+6} , V^{+5} , V^{+4} , avec $1 \geq \text{V}^{+5}/\text{V}^{+4} \geq 0$).

3° Destruction de la phase (III) MoVO_5 , au profit d'une solution solide MoO_2 , 2VO_2 (Mo^{+6} , Mo^{+4} , V^{+4} , avec $\text{Mo}^{+6}/\text{Mo}^{+4} \geq 0$).

Ces différents domaines sont représentés en fonction de x sur le schéma suivant (fig. 1).

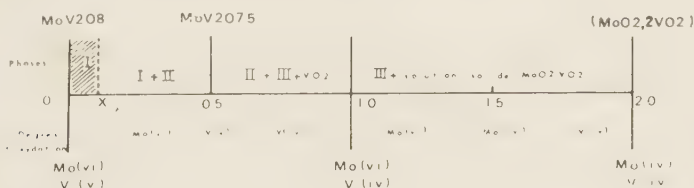


Fig. 1.

4 domaines sont distingués :

$0 \leq x < 0,2$; une phase homogène (I).

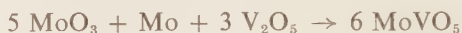
$0,2 < x \leq 0,5$; domaine biphasé, la phase (I) coexiste avec une nouvelle phase (II). Cette dernière est homogène pour $x \simeq 0,5$. Elle n'est stable qu'au-dessous de 500° .

Pour les valeurs supérieures de x , on distingue deux domaines plus complexes dus à des réactions secondaires.

$0,5 < x < 1,0$; à côté de la phase (II), apparaît une phase (III) et l'oxyde VO_2 .

$1,0 < x < 2,0$; le domaine est alors composé de la phase (III) et d'une phase de structure rutile. Cette dernière est une solution solide (MoO_2 , VO_2).

La phase (III) s'identifie au composé MoVO_5 , obtenu récemment par Tridot et coll. [4] — réaction à l'état solide entre les oxydes MoO_3 et VO_2 . La réaction suivante, effectuée à 700° pendant 15 h l'a fourni :



D'après l'ensemble de ces résultats, la dégradation de $\text{MoV}_2\text{O}_{8-x}$ porte d'abord sur le vanadium + 5. Pour $x = 0,5$, dans la phase (II) $\text{MoV}_2\text{O}_{7,5}$, la moitié du vanadium se trouve au degré + 4.

L'accroissement de la quantité de vanadium + 4, implique la destruction de la phase (II) au profit de la phase (III) MoVO_5 et de VO_2 . Pour $x = 1$, tout le vanadium est au degré + 4. Le domaine $0,5 < x < 1,0$ peut être schématisé par la réaction suivante :



En effet, les deux limites correspondent bien à $\text{MoV}_2\text{O}_{7,5}$ ($x = 0,5$) et à $\text{MoVO}_5 + \text{VO}_2$ ($x = 1$).

Pour $x > 1$, le molybdène + 6, est amené à son tour au degré + 4, avec destruction de la phase III, au profit d'une solution solide entre les oxydes MoO_2 et VO_2 . La réaction est ici la suivante :



Les deux limites correspondent à : $\text{MoVO}_5 + \text{VO}_2$ ($x = 1$) et à $[\text{MoO}_2, 2 \text{ VO}_2]$ ($x = 2$).

Il est remarquable de noter la différenciation dans la dégradation de la phase $\text{AV}_2\text{O}_{8-x}$ pour le molybdène et le tungstène. Elle est due à la formation des composés MoV_2O_8 et MoVO_5 , phases non obtenues pour le tungstène. Avec ce dernier, seules existent la phase $\text{WV}_2\text{O}_{7,5}$, analogues à $\text{MoV}_2\text{O}_{7,5}$, obtenue pour $x = 0,5$ et la phase WV_2O_7 , pour ($0,9 < x \leq 1,1$).

Reprenons l'étude de ces différentes phases :

1) MoV_2O_8 .

Le diagramme de diffraction X de cette phase est donné dans le tableau I.

TABLEAU I
Phase (I) MoV_2O_8 .

d_{hkl} (Å)				d_{hkl} (Å)				
obs.	calc.	I	$h\ k\ l$	obs.	calc.	I	$h\ k\ l$	
9,71	9,70		tf	2 0 0	1,780	1,786		tf
4,85	4,85		f	4 0 0	1,776	1,779		f
4,12	4,130		F	0 0 1	1,741	1,740		tf
3,56	3,559		F	1 1 0	1,696	1,696		tf
3,23	3,230		m	6 0 0	1,654	1,658		m
3,16	3,159		f	3 1 0	1,634	1,634		tf
3,13	3,143		f	4 0 1	1,614	1,616		tf
2,70	2,696		m	1 1 1	1,585	1,585		tf
2,64	2,646		m	5 1 0	1,574	1,572		m
2,55	2,546		tf	6 0 1	1,568	1,568		tf
2,07	2,065		f	0 0 2	1,474	1,475		tf
1,940	1,940		f	10 0 0-7 1 1	1,351	1,348		tf
1,850	1,852		tf	9 1 0	1,318	1,310		tf
1,805	1,810		F	0 2 0				

Des monocristaux ont pu être préparés par fusion à 750° , suivie d'un refroidissement lent.

— à partir d'un mélange équimoléculaire chauffé à 750° pendant 24 h à l'air,

— dans les mêmes conditions de composition et de température, mais en tubes scellés sous vide.

Plusieurs de ces cristaux sont étudiés à l'aide des goniomètres de Weissenberg et de précession de Buerger. Les uns ont une symétrie orthorhombique, les autres une symétrie monoclinique. Cette différence est en relation avec la préparation. En effet, tous les composés préparés à l'air sont orthorhombiques, tandis que ceux préparés sous vide sont monocliniques. Des cristaux de formule, $\text{MoV}_3\text{O}_{7,8}$ obtenus directement suivant la réaction (1) pour $x = 0,2$ présentent la symétrie monoclinique. Dans la synthèse sous vide, la phase n'est donc plus stœchiométrique. Un fait important en résulte : la phase de composition MoV_2O_8 , orthorhombique devient monoclinique par suite de son écart à la stœchiométrie.

Dans les deux cas, les paramètres sont identiques :

$$a = 19,40 \text{ \AA} \quad b = 3,62 \text{ \AA} \quad c = 4,13 \text{ \AA}$$

$\beta = 90^\circ$ pour la phase orthorhombique,

$\beta \simeq 90^\circ$ pour la phase monoclinique.

Les clichés de Weissenberg correspondant aux deux formes orthorhombique et monoclinique donnent les mêmes réflexions. Mais dans le premier cas, les intensités $I(hkl)$ sont identiques à celles $I(hkl)$, tandis que dans le second cas $I(hkl) \neq I(hkl)$: cela implique respectivement les éléments de symétrie $2m$ et 2 .

Une étude plus détaillée de ces deux structures sera donnée ultérieurement.

2) $\text{MoV}_2\text{O}_{7,5}$.

Son spectre Debye-Scherrer est consigné dans le tableau II. Kihlberg [16] s'est intéressé également à cette phase, qu'il considère comme une solution solide dans laquelle le molybdène remplace le vanadium de V_2O_5 , d'où la formule $(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})_2\text{O}_5$. Il choisit la valeur maximum de $x = 0,30$, ce qui donne $(\text{Mo}_{0,3}\text{V}_{0,7})_2\text{O}_5$, composition s'écartant peu de $(\text{Mo}_{0,33}\text{V}_{0,66})_2\text{O}_5$ qui correspond à $\text{MoV}_2\text{O}_{7,5}$.

TABLEAU II

$d(\text{\AA})$ hkl	I/I_0	$d(\text{\AA})$ hkl	I/I_0	$d(\text{\AA})$ hkl	I/I_0
5,90	m	2,675	F	1,805	tf
4,148	m	2,420	tf	1,790	f
3,504	F	2,078	f	1,671	m
3,398	f	1,970	f	1,609	f
3,392	tf	1,964	tf	1,552	f
2,957	m	1,825	m	1,532	m

Les données cristallographiques comparées sont rassemblées dans le tableau III.

On constate qu'au cours de ce remplacement les paramètres ont varié et la symétrie du réseau est abaissée.

Ces deux structures sont des assemblages d'octaèdres MO_6 , à deux cotes différentes, reliés par un sommet dans un même niveau et par une arête entre deux niveaux.

Au cours du remplacement du V par le Mo, les octaèdres sont distordus, résultat qui se traduit par le changement de symétrie.

Les schémas correspondant aux projections des deux structures sur le plan xoz sont représentés figure 2.

TABLEAU III

Système	V_2O_5 orthorhombique	$(Mo_{0,3}V_{0,7})_2O_5$ monoclinique
Paramètres	$a = 11,510 \text{ \AA}$ $b = 3,563 \text{ \AA}$ $c = 4,369 \text{ \AA}$	$a = 11,809 \text{ \AA}$ $b = 3,652 \text{ \AA}$ $c = 4,174 \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ 56'$
Groupes d'espace	$Pmmn$	$C2/m$ C_2 Cm
Z	2	2

Ces structures font partie des séries homologues M_nO_{3n-1} , envisagées par Andersson [17], où ici n prend la valeur 2.

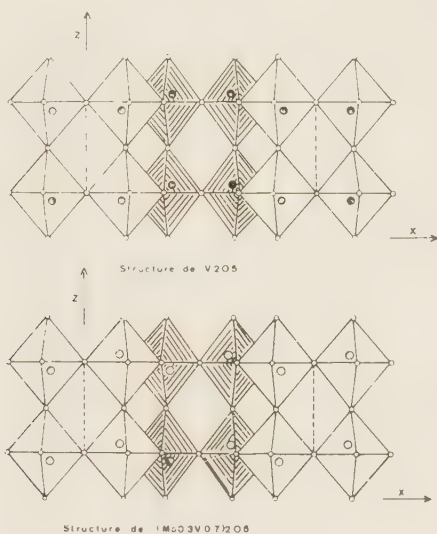


Fig. 2.

3) $MoVO_5$.

Ce composé, en poudre est marron foncé.

Cette structure a été étudiée par Eick et Kihlborg [18]. Le composé est quadratique et appartient au groupe $P4/n$. Il comporte deux groupements formulaires par maille.

La structure est composée d'octaèdres de VO_6 distordus, reliés entre

eux par un sommet pour constituer des chaînes le long de l'axe c . Ces chaînes sont reliées par des tétraèdres de MoO_4 . Les liaisons se font uniquement par des sommets.

Structure cristalline de MoV_2O_8 .

Le volume de la maille est $V = 290 \text{ \AA}^3$.

La densité pycnométrique, $d = 3,70$ implique deux groupements MoV_2O_8 par maille. La densité théorique 3,7 est très légèrement supérieure.

L'examen des clichés de Weissenberg, effectués autour de l'axe $\vec{b}$, permet de relever la seule règle d'existence $h + k = 2n$ pour les réflexions hkl . D'après les Tables Internationales, celle-ci correspond aux trois groupes : C_{mmm} , C_{222} et C_{mm2} .

Les lois d'extinction systématiques ne permettent pas de distinguer entre les différents groupes spatiaux du système.

Wilson a étudié le problème en fonction de la distribution des intensités par un monocristal contenant un nombre suffisant d'atomes dont les pouvoirs diffractants sont comparables [19].

Il en déduit que le rapport existant entre le carré du facteur de structure moyen et l'intensité moyenne tend respectivement vers les valeurs :

$\frac{\pi}{4} = 0,785$ pour une structure non centrée et $2'\pi = 0,637$ pour une structure centrée.

Nous avons ainsi calculé le rapport ρ du carré de la moyenne des facteurs de structure sur la moyenne des intensités

$$\rho = \frac{\left(\frac{\sum F}{n}\right)^2}{\frac{\sum F^2}{n}} = \frac{(\sum F)^2}{n \sum F^2} = 0,620$$

Howells, Phillips et Rogers [20] ont amélioré la méthode de Wilson et proposé une méthode en tenant compte de la répartition statistique des intensités diffractées, par rapport à leur valeur moyenne localement définie dans un intervalle déterminé de $\sin \theta$.

Les courbes représentatives des deux fonctions $N(z)$ pour un cristal centrosymétrique et non centrosymétrique se trouvent sur la figure 3. Il est possible en comparant la courbe des valeurs expérimentales $N(z) = f(z)$

avec chacune des courbes théoriques de confirmer la présence ou l'absence de centre de symétrie. La courbe expérimentale semble se rapprocher ici de la courbe théorique d'une structure non centrosymétrique.

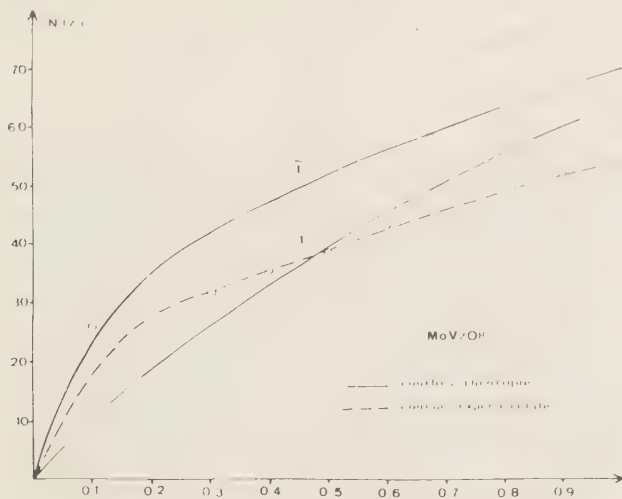


Fig. 3.

Il est difficile d'espérer un accord parfait, le cristal donnant un nombre de taches trop petit pour appliquer une méthode statistique.

Ces résultats, nous ont amené à faire successivement l'hypothèse de structure dans le groupe centré C_{mmm} et dans le groupe non centré C_{mm2} qui paraît le plus probable.

Les intensités des taches sur les clichés de Weissenberg, des strates ($h0l$), ($h1l$), ($h2l$) et ($h3l$) sont mesurées et corrigées des facteurs géométriques et physiques. Nous n'avons pas tenu compte de l'absorption en raison des très petites dimensions de nos cristaux :

$$\mu = 468 \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour} \quad K\alpha\text{Cu} \quad \text{et} \quad \mu R = 0,94$$

L'examen des clichés révèle une distribution des intensités des taches analogues pour les plans ($h0l$) et ($h2l$). Les atomes sont donc situés dans deux plans perpendiculaires à l'axe de croissance Oy et distants de $b/2$.

Les projections de Patterson suivant $\vec{b}$ (fig. 4), avec et sans pic d'origine, ainsi que les sections de Patterson $P(u, v_0, w)$ pour $v_0 = 0$ et $v_0 = 1/2$ sont effectuées. Sur ces diagrammes, émergent nettement deux types de pics, qui peuvent être attribués, sans ambiguïté, à des interdistances Mo-Mo et Mo-V, ce qui permet une première hypothèse des atomes lourds en retenant la posi-

tion $2a$ pour le molybdène, associée à la position $4a$ pour le vanadium. Un affinement dans le groupe C_{∞} permet, en adoptant comme coordonnées de départ des atomes lourds :

$$\begin{array}{lll} \text{Mo} : 0 & , & 0, & 0,01 \\ \text{V} : 0,187, & 0, & 0,02 \end{array}$$

d'obtenir un facteur de reliabilité de 0,26.



Fig. 4. — MoV_2O_8 . Fonction de Patterson Plan ($h 0 l$).

Une seconde étape tient compte des atomes d'oxygène, en envisageant un environnement octaédrique pour le molybdène et le vanadium et en essayant de respecter les distances Mo-O et V-O données dans la littérature.

Des cycles d'affinement sont entrepris dans les 2 groupes C_{∞} et C_{∞} , le facteur de reliabilité correspond finalement aux valeurs de 0,23 et de 0,17. La corrélation de Gauss Pierson est de 97 % dans le groupe non centré.

Les coordonnées réduites des atomes sont rassemblées dans le tableau IV ainsi que les valeurs des coefficients d'agitation thermique des atomes.

Les distances interatomiques sont consignées dans le tableau V.

Dans l'annexe 1 sont confrontées les valeurs expérimentales et calculées des facteurs de structure $h 0 l$, $h 1 l$, $h 2 l$ et $h 3 l$ pour les 205 réflexions observables.

Les résultats obtenus permettent d'envisager un assemblage d'octaèdres distordus MoO_6 et VO_6 liés entre eux par des sommets. Les octaèdres VO_6 sont reliés deux à deux par une arête commune $\text{O}_i-\text{O}'_j$. Ces chaînes d'octaèdres rappellent la structure de Nb_2O_5 [21] dans laquelle le molybdène et le vanadium remplacent systématiquement le niobium dans les octaè-

TABLEAU IV

Atomes	X	Y	Z	$B\text{\AA}^3$
2 (a) Mo	0,0000	0,0000	- 0,0284	1,29
4 (d) 2 V	0,1866	0,0000	- 0,0246	1,10
2 (c) O ₁	0,0000	0,5000	- 0,0704	1,27
2 (b) O ₂	0,0000	0,0000	0,5554	5,39
4 (d) O ₃	0,1890	0,0000	0,5177	3,39
4 (d) O ₄	0,0961	0,0000	0,0936	2,52
4 (d) O ₅	0,2018	0,5000	0,1115	1,97

TABLEAU V

Distances interatomiques dans MoV₂O₈.

Distance	Å	Distance	Å
Mo-Mo	4,13	V-O ₄	1,82
V-V	3,20	V-O ₅	1,91
Mo-V	3,62	V-O' ₅	1,91
Mo-O ₁	1,81	V-O'' ₅	2,33
Mo-O' ₁	1,81	V-O' ₃	2,24
Mo-O ₂	2,18	O ₁ -O ₂	3,15
Mo-O' ₂	2,18	O ₂ -O ₄	2,69
Mo-O ₄	1,93	O ₁ -O ₄	2,70
Mo-O' ₄	1,93	O ₃ -O ₅	2,51
V-O ₃	2,24	O ₅ -O'' ₅	2,60

dres Nb(O, F)₆. Cette structure peut alors être considérée comme le terme $n = 3$ de la série homologue des structures de formule générale M_nO_{3n-1} [17].

Une projection de la structure sur les plans (010) et (001) est donnée sur la figure 5.

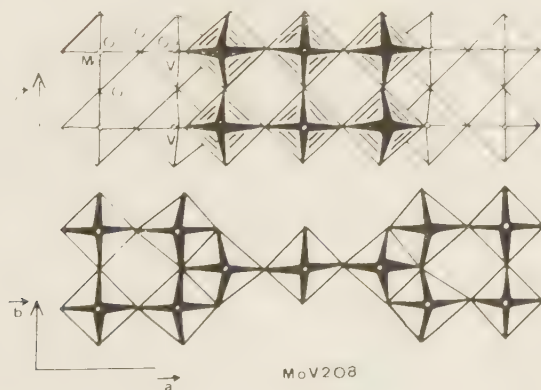


Fig. 5.

Structure de la phase $\text{MoV}_2\text{O}_{7,8}$ [22].

La même loi d'extinction que pour la phase orthorhombique se retrouve. Ces règles correspondent aux différents groupes suivants C_{2m} , C_m et C_2 .

Le test de Wilson donne pour le rapport $(\sum |F|^2)/n\sum F^2$ la valeur de 0,745 qui correspond à une structure non centrée.

Ce test en bon accord avec celui de Howells, Phillips et Rogers, donne une courbe qui se rapproche tout d'abord de la courbe théorique d'une structure non centrosymétrique, puis la traverse (fig. 6).

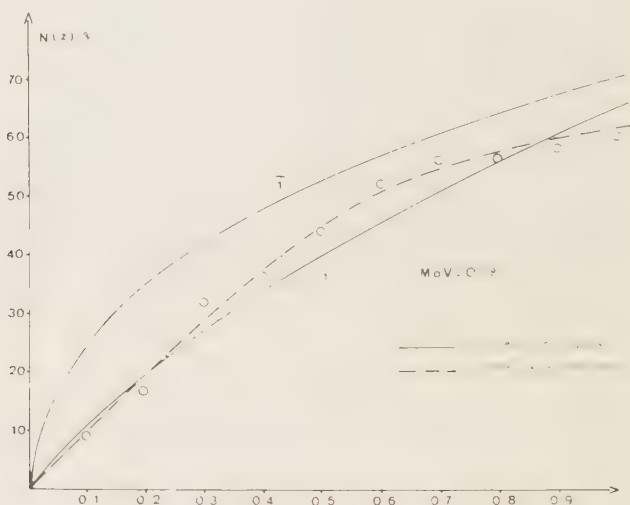


Fig. 6.

Le photosommateur donne les projections de Patterson suivant $\vec{b}$.

Les données cristallographiques relatives à cette phase sont à rapprocher de celles obtenues pour la phase MoV_2O_8 . Elles se différencient cependant par leur composition, leur symétrie, les intensités observées sur les clichés de Weissenberg et la modification des positions des pics correspondant aux vecteurs Mo-V sur les projections de Patterson.

Une première hypothèse est envisagée avec une répartition des atomes de molybdène et de vanadium très voisine de celle obtenue pour la phase MoV_2O_8 . Un affinement dans le groupe C_2 donne après plusieurs cycles, un facteur de reliabilité qui se stabilise à une valeur encore élevée : $R = 0,32$.

Les coordonnées réduites pour cette structure sont :

Mo	0,000	0,193	0,000
V	0,187	- 0,017	0,141
O ₁	0,000	0,702	0,000
O ₂	0,000	- 0,250	0,500
O ₃	0,201	- 0,058	0,482
O ₄	0,082	0,310	0,052
O ₅	0,188	0,063	- 0,007

Ces positions correspondent à un léger déplacement des atomes de Mo et de V dans l'assemblage des octaèdres de MoO_6 et de VO_6 .

Cette hypothèse ne permet pas d'expliquer la présence de deux maximums très voisins sur la fonction de Patterson (fig. 7) obtenue en adoptant des temps de pose proportionnels aux valeurs $\sqrt{I(h\ 0\ l)}$, qui donnent des pics mieux délimités.

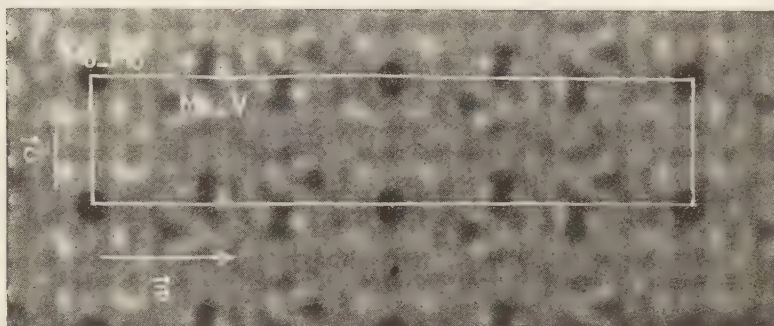


Fig. 7. — $\text{MoV}_2\text{O}_{7,8}$. Projection $\sqrt{I(h\ 0\ l)}$.

Au cours de notre travail, Eick et Kihlberg [18] ont étudié également cette phase monoclinique, mais en lui attribuant la composition stœchiométrique MoV_2O_8 . Leurs diagrammes de Weissenberg présentent comme les nôtres des traînées continues parallèles à A^* . Cette anomalie est attribuée à une faute dans la distribution des atomes de Mo et de V, ceux-ci occupant deux sites M_1 et M_2 avec respectivement les compositions 0,50 V + 0,50 Mo et 0,75 V + 0,25 Mo, avec les positions :

$1/2\ M_1$	0,999	0,989	0,092
M_2	0,186	0,012	0,097
O' ₁	0,099	0,007	0,009
O' ₂	0,208	0,522	0,999
O' ₃	0,188	0,029	0,497
O' ₄	0,000	0,065	0,500
O' ₅	0,001	0,537	0,043

Un calcul de facteurs de structure est effectué avec cette hypothèse. La valeur comparée à celle de nos facteurs observés nous donne une très mauvaise reliabilité $R = 0,53$ et non la valeur 0,15 trouvée par les auteurs.

Nos projections de Patterson et la non-stœchiométrie de la phase, permettent d'envisager une faute dans l'enchaînement des octaèdres. En effet, la structure peut être décrite par la succession d'une série double D d'octaèdres liés par une arête et d'une série simple S d'octaèdres, liés aux précédents par des sommets.

Dans MoV_2O_8 , la succession serait normale et pourrait être représentée par la notation simplifiée :



tandis que dans $\text{MoV}_2\text{O}_{7,8}$, la succession serait par exemple :

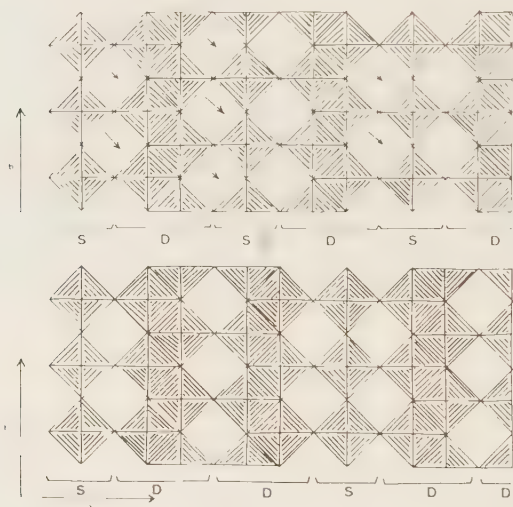


Fig. 8.

Cette altération serait due à un déplacement du Mo, et du V suivant le vecteur de composantes :

$$0,128 \quad 0,500 \quad 0,190$$

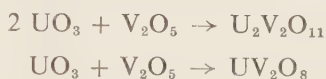
Elle pourrait ainsi expliquer un excès cationique dans $\text{MoV}_2\text{O}_{7,8}$:



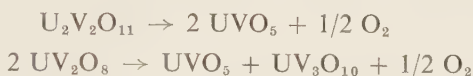
III. ÉTUDE DU SYSTÈME U-V-O

Bobo a obtenu cinq phases dans le système uranium-vanadium-oxygène [8] : $U_2V_2O_{11}$ (vert), UV_2O_8 (jaune-vert), UVO_5 (noir), UV_3O_{10} (noir) et $U_2V_6O_{21}$ (marron), préparées par réaction dans l'état solide, à partir des oxydes d'uranium et de vanadium suivant la technique opératoire habituelle.

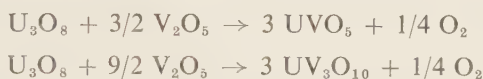
Les deux premières $U_2V_2O_{11}$ et UV_2O_8 sont obtenues par réaction directe entre les oxydes UO_3 et V_2O_5 à 650° sous atmosphère d'oxygène, suivant les réactions :



Les phases UVO_5 et UV_3O_{10} sont obtenues indirectement par thermolyse sous vide à 650° des phases $U_2V_2O_{11}$ et UV_2O_8 . Cette décomposition se schématise ainsi :



Elles peuvent être également obtenues à partir de l'oxyde U_3O_8 sous vide :



La dernière phase $U_2V_6O_{21}$ est obtenue par oxydation lente ($30^\circ/\text{heure}$) à partir de 550° de la phase UV_3O_{10} , sous courant d'oxygène.

Les diagrammes Debye-Scherrer des quatre premières phases sont caractéristiques et distincts. Celui de la dernière phase ne se différencie pas de celui de UV_3O_{10} .

Plus récemment, Kovba et ses collaborateurs ont confirmé l'existence de ces phases et signalé UV_2O_6 , sans l'isoler [10].

Les mêmes auteurs ont déterminé les données cristallographiques, des phases UVO_5 et UV_3O_{10} [23] (tableau VI).

Nous avons repris ce travail dans le but de compléter ces données pour les trois autres phases et d'étudier la structure de la phase UV_2O_8 .

Les monocristaux de $U_2V_2O_{11}$ et $U_2V_6O_{21}$ sont obtenus par décomposition de UV_2O_8 à $1\,000^\circ$, sous atmosphère d'oxygène pour éviter la réduction :



TABLEAU VI

Phases	UVO_5	UV_3O_{10}
Paramètres	$a = 6,174 \text{ \AA}$ $b = 7,203 \text{ \AA}$ $c = 4,127 \text{ \AA}$	$a = 12,00 \text{ \AA}$ $b = 6,926 \text{ \AA}$ $c = 16,17 \text{ \AA}$
Système	orthorhombique	orthorhombique
Groupe d'espace	$Pbcm$	$Fddd$
Z	2	8

Ils se distinguent facilement par leur aspect :

$U_2V_2O_{11}$ vert,

$U_2V_6O_{21}$ marron.

Pour les phases $U_2V_2O_{11}$ et $U_2V_6O_{21}$, les données cristallographiques sont les suivantes (tableau VII) :

TABLEAU VII

Phases	$U_2V_2O_{11}$	$U_2V_6O_{21}$
Paramètres	$a = 9,29 \text{ \AA}$ $b = 13,24 \text{ \AA}$ $c = 7,27 \text{ \AA}$ $\beta \simeq 100^\circ$	$a = 11,995 \text{ \AA}$ $b = 6,94 \text{ \AA}$ $c = 16,17 \text{ \AA}$
Système	monoclinique	orthorhombique
Groupe d'espace	$P_{21/m}$	$Fddd$
Z	4	4

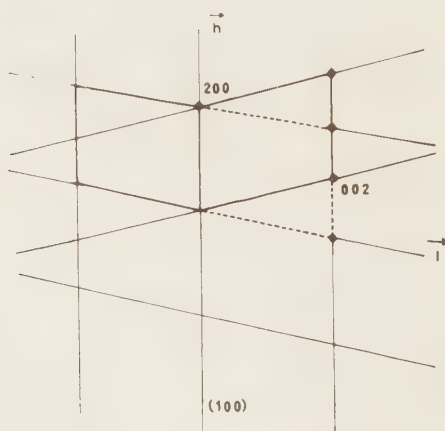


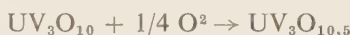
Fig. 9.

Nos cristaux de $UVO_{5,5}$ sont toujours maclés avec le plan (100) pour plan de macle (fig. 9). Les clichés de Weissenberg présentent des taches dédoublées suivant les rangées $h\ 0\ l$.

Étude magnétochimique des phases UV_3O_{10} et $UV_3O_{10,5}$.

Les études radiocristallographiques et thermogravimétriques se révèlent insuffisantes pour affirmer la distinction entre les deux phases UV_3O_{10} et $UV_3O_{10,5}$.

En effet, l'augmentation de poids observée, 1,43 % environ, au cours de l'oxydation lente, ne correspond qu'à un demi-atome d'oxygène :



Les mesures magnétiques pouvaient être ici utiles; elles permettent en effet de caractériser l'état électronique d'un élément de transition. Si ces deux phases existent, on peut envisager que UV_3O_{10} contient du vanadium à l'état + 4 tandis que $UV_3O_{10,5}$ contient du vanadium + 5.



Dans le cas du vanadium, le fait que les moments orbitaux soient bloqués conduit pour les composés paramagnétiques à l'expression $\mu = 2\sqrt{S(S+1)}$, où seul le vecteur spin intervient.

Si n est le nombre d'électrons célibataires,

$$S = \frac{n}{2}$$

Le moment μ en magnétons de Bohr et la constante de Curie sont donnés par les relations :

$$C = \frac{n(n+2)}{8} \quad \text{et} \quad \mu = \sqrt{n(n+2)}$$

La configuration du vanadium + 5 et du vanadium + 4, étant les suivantes : 1S_0 et $^2D_{3/2}$.

Les valeurs de C et μ prévues pour ces deux états d'oxydation sont :

État d'oxydation	n	C	μ
V^{+5}	0	—	(diamagnétique)
V^{+4}	1	0,37	1,73

Les susceptibilités magnétiques sont mesurées de 77° K à 293° K. Le composé UV_3O_{10} est paramagnétique et suit approximativement la loi de Curie-Weiss, tandis que $UV_3O_{10,5}$ est diamagnétique.

La susceptibilité magnétique de $UV_3O_{10,5}$ à 18° C est $-320 \cdot 10^{-6}$, valeur approximative, la force mesurée étant relativement faible.

La courbe (fig. 10) représente la variation de $1/\chi$ en fonction de T et montre que le composé UV_3O_{10} suit la loi de Curie-Weiss.

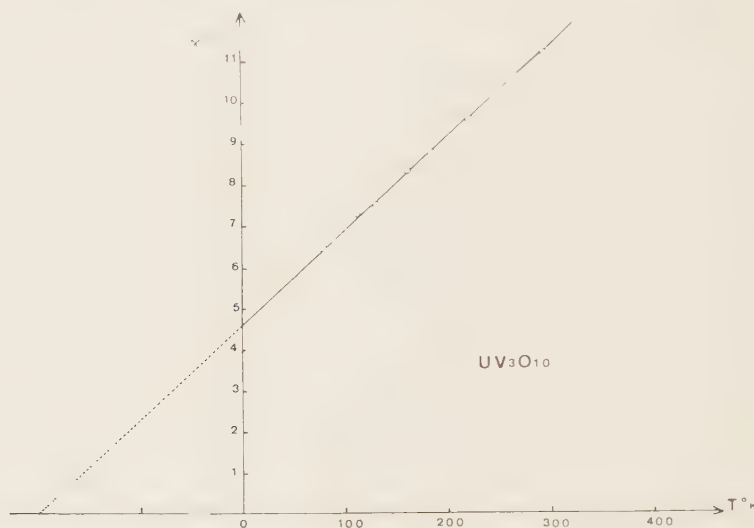


Fig. 10.

Ce paramagnétisme provient de l'ion V^{+4} ; en effet, UO_3 et V_2O_5 sont diamagnétiques.

Le moment magnétique effectif μ_{eff} de V^{+4} est :

$$\mu = 2,84 \sqrt{877 \cdot 10^{-6} (293 + 200)} = 0,657 \times 2,84 = 1,86 \cdot B \cdot M.$$

en assez bon accord avec la valeur théorique; la constante de Weiss, donnée par la courbe est $\theta = -200^\circ K$.

La constante de Curie correspondante est $C = 0,43$. La formule de ce composé peut alors s'écrire : $UV_2^{+5} V^{+4} O_{10}$.

Structure cristalline de la phase UV_2O_8 .

Les monocristaux de la phase UV_2O_8 sont en aiguille jaune verdâtre. Les clichés de cristal tournant et de Weissenberg enregistrés autour des

axes ont été réalisés avec la radiation K α du molybdène en raison du fort pouvoir absorbant de l'uranium [24].

En effet, avec la radiation K α du Cu, le coefficient d'absorption

$$\mu = \frac{d}{M} \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_U \cdot U + 2 \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_V \cdot V + 8 \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_O \cdot O \right]$$

prend la valeur élevée : 1 149 cm⁻¹, tandis qu'il devient égal à 317 cm⁻¹ avec K α du molybdène.

Le système est orthorhombique;

$$a = 5,70 \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$$

$$b = 11,78 \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$$

$$c = 10,42 \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$$

Ces valeurs sont vérifiées et précisées grâce au diagramme de Debye-Scherrer (tableau VIII).

TABLEAU VIII

<i>d</i> en (Å)				<i>d</i> en (Å)			
calc.	obs.	$\frac{I}{I_0}$	<i>h k l</i>	calc.	obs.	$\frac{I}{I_0}$	<i>h k l</i>
7,805	7,75	m	0 1 1	2,382	2,38	tf	0 2 4
5,890	5,90	m	0 2 0	2,369	2,37	tf	1 0 4
5,000	5,02	F	1 0 1	2,338	2,34	tf	1 4 2
4,603	4,61	f	1 1 1	2,323	2,32	tf	1 1 4
3,902	3,91	f	0 2 2				2 3 0
3,845	3,83	F	1 0 2	2,302	2,31	m	2 2 2
3,674	3,69	F	0 3 1	2,252	2,25	tf	2 3 1
3,655	3,65	F	1 1 2	2,198	2,20	m	1 2 4
3,331	3,35	m	0 1 3	2,166	2,16	f	2 1 3
3,088	3,10	m	1 3 1	2,131	2,14	tf	1 5 1
2,945	2,96	f	0 4 0	2,109	2,11	tf	2 3 2
2,770	2,77	F	2 1 0	2,090	2,09	tf	1 4 3
2,677	2,67	f	2 1 1	2,064	2,06	m	2 2 3
2,605	2,61	m	0 0 4	2,029	2,03	tf	1 3 4
			0 4 2	2,009	2,02	m	2 4 1
2,564	2,57	m	2 2 0	1,963	1,97	m	0 6 0
2,537	2,54	m	1 4 1	1,957	1,96	m	1 0 5
2,500	2,49	tf	2 0 2	1,931	1,93	tf	1 1 5
2,446	2,44	tf	2 1 2	1,921	1,92	tf	2 3 3

La densité pycnométrique dans le xylène *d* = 4,50 conduit à un nombre de groupements formulaires *Z* = 4, densité théorique 4,45.

L'existence des seules réflexions :

$k + l = 2n$	pour	$(0\ k\ l)$
$h = 2n$	pour	$(h\ k\ 0)$
$h = 2n$	pour	$(h\ 0\ 0)$
$k = 2n$	pour	$(0\ k\ 0)$
$l = 2n$	pour	$(0\ 0\ l)$

est compatible avec la loi d'extinction systématique du groupe $Pnma$.

Les intensités mesurées ont subi les différentes corrections physiques.

La projection de Patterson $P(Orw)$ est utilisée avec la méthode de l'atome lourd, la contribution des atomes d'uranium étant prépondérante par rapport à celle des atomes de vanadium et d'oxygène.

La projection sur le plan Oyz de la fonction de Patterson représentée sur la figure 11 permet de sélectionner les pics correspondant aux vecteurs distances interatomiques U-U.

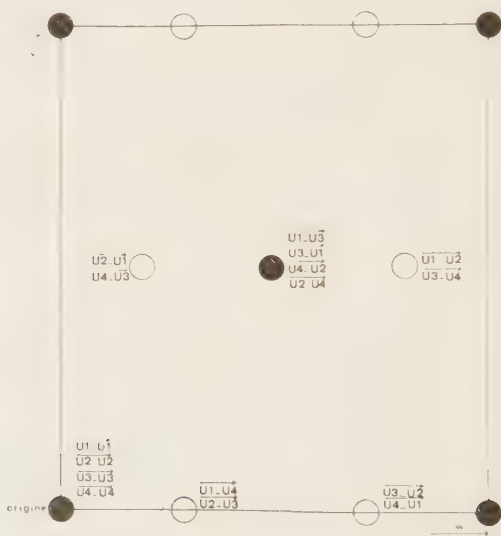


Fig. 11.

Quatre atomes d'uranium sont manifestes dans la maille, d'où les composantes théoriques des vecteurs joignant ces différents atomes (tableau IX).

Le nombre des vecteurs interatomiques U-U est donné par la relation :

$$N_{U-U} = n(n - 1) = 4 \times 3 = 12 \text{ vecteurs}$$

n = nombre total d'atomes d'uranium dans la maille.

TABLEAU IX

U		$x \frac{1}{4} z$ 1	$\bar{x} \frac{3}{4} \bar{z}$ 2	$1/2-x$ 3	$1/2+z$	$1/2+x$ 4	$1/2-z$
x	$\frac{1}{4}$	0	$2x$	$(2x-1/2)$	$1/2$	$1/2$	$2z-1/2$
$\bar{x}$	$\frac{3}{4}$	0	0	$1/2$	0	$1/2+2x$	$1/2$
$1/2-x$	$\frac{3}{4}$	$1/2+z$		0	0	$2x$	$2z$
$1/2+x$	$\frac{1}{4}$	$1/2-z$				0	0

La projection de Patterson étant centrosymétrique, la figure ne manifeste que six d'entre eux.

D'où les 6 pics U-U, que nous considérons, pour la répartition de la fonction de Patterson théorique (fig. 11).

La comparaison de la fonction de Patterson expérimentale avec la fonction théorique permet de déduire les composantes des vecteurs :

$$\begin{array}{ll}
 \text{U}_1\text{-U}_1 & v = 0 \\
 & w = 0 \\
 \text{U}_2\text{-U}_1 & v = 0,500 \\
 & w = 0,200 \\
 \text{U}_1\text{-U}_3 & v = 0,500 \\
 & w = 0,500 \\
 \text{U}_1\text{-U}_4 & v = 0 \\
 & w = 0,300
 \end{array}$$

ce qui donne comme coordonnées :

$$\begin{aligned}
 y &= 0,250 \\
 z &\simeq 0,100
 \end{aligned}$$

Par ailleurs, sur la figure de Patterson (fig. 12), apparaissent les maxima relatifs aux vecteurs interatomiques U-V; les vecteurs V-V, n'ont pu être mis en évidence.

Le nombre des vecteurs interatomiques U-V est donné par la relation :

$$n_{\text{U-V}} = (n\text{U} + n\text{V})(n\text{U} + n\text{V} - 1) - (n\text{U})(n\text{U} - 1) - (n\text{V})(n\text{V} - 1)$$

$n\text{U}$ = nombre total d'uranium dans la maille = 4.

Ce nombre diminue de moitié comme précédemment.

On retrouve 16 pics de Patterson; sur la figure les vecteurs U-V se superposent deux à deux.

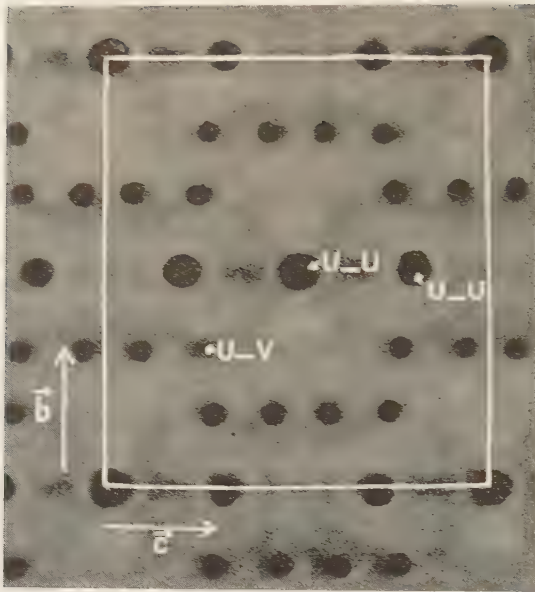


Fig. 12. — UV_2O_8 . Fonction de Patterson-Plan ($0\ k\ l$).

Le tableau X groupe les composantes des vecteurs U-V.

Ces vecteurs portés à partir de l'origine de la fonction de Patterson, donnent la figure 13.

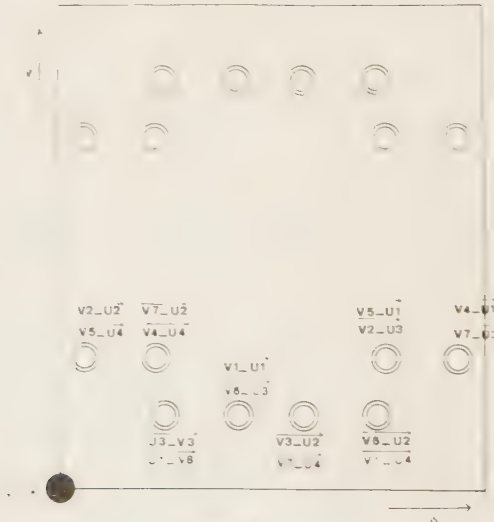


Fig. 13.

Le tableau X, conduit aux relations suivantes entre les composantes :

$v = 1/4 - y' = 0,182$	$v = 1/4 - y' = 0,182$
$w = 0,44 = z - z'$	$w = 0,56 = z' - z$
$v = 1/4 - y' = 0,182$	$v = 1/4 - y = 0,182$
$w = z + z' - 1/2 = 0,26$	$w = \bar{z} - z' - 1/2 = 0,74$
$v = 1/4 + y' = 0,32$	$v = 1/4 + y' = 0,32$
$w = z - z' - 1/2 = 0,93$	$w = z + z' = 0,76$
$v = 1/4 + y' = 0,32$	$v = 1/4 + y' = 0,32$
$w = \bar{z} + z' - 1/2 = 0,06$	$w = \bar{z} - z' = 0,24$

Les intensités de ces deux groupes de pics correspondent bien aux poids relatifs de l'uranium et du vanadium pour les différents vecteurs U-U et U-V.

Ces résultats nous amènent à attribuer à l'uranium et au vanadium, les coordonnées suivantes :

U $y = 0,250$	V $y = 0,068$
$z = 0,098$	$z = 0,665$

nV = nombre total d'atomes de vanadium dans la maille = 8.

$N_{U-V} = 12.11 - 4.3 - 8.7 = 64$ vecteurs U-V.

Cette première hypothèse de structure ainsi formulée est confirmée par un premier calcul de facteurs de structure $F_{\text{cal}}(0\ k\ l)$ comparés aux facteurs de structure observés $F_{\text{obs}}(0\ k\ l)$.

Cet affinement pour les 74 réflexions de la strate $(0\ k\ l)$ donne au facteur R la valeur de 0,21.

La projection généralisée de la fonction de Patterson pour $h = 0$ et affectée d'une phase nulle, est la projection de $|F(0\ k\ l)|^2$. Par contre, la projection généralisée obtenue avec $|F(1\ k\ l)|^2$ est multipliée par $\cos 2\pi \cdot x$. On étudie ainsi le signe de la fonction. Ceci se traduit sur la photosomme par une tache grise dans le cas où la fonction s'annule; les valeurs positives apparaissent par des pics noirs et les valeurs négatives par des pics blancs.

La projection $|F(2\ k\ l)|^2$ détermine le signe de $\cos 2\pi \cdot 2x$.

Ces diverses considérations nous amènent à prendre approximativement les coordonnées suivantes :

$$x_U \simeq 0,05 \qquad x_V \simeq 0,255$$

Ces deux atomes, en effet, apparaissent être en $1/4$ l'un de l'autre.

Un nouveau calcul des facteurs de structure pour l'ensemble des plans $(0\ k\ l)$, $(1\ k\ l)$ et $2\ k\ l$ est effectué; après plusieurs cycles, la valeur de R converge à 0,17.

TABLEAU X

	1	2	3	4	5	6	7	8
V	$x' y' z'$	$1/2 x' 1/2 y' 1/2 z'$	$x' 1/2 x' y' z'$	$1/2 x' y' 1/2 z'$	$x' y' z'$	$1/2 x' 1/2 y' 1/2 z'$	$x' 1/2 y' z'$	$1/2 x' y' 1/2 z'$
U	1							
u	$x' x'$	$x' x' 1/2$	$x' x'$	$x' x' 1/2$	$x' x'$	$x' x' - 1/2$	$x - x'$	$x' x' - 1/2$
$\bar{u}$	$1/4 y'$	$y' 1/4$	$y' 1/4$	$y' 1/4$	$1/4 y'$	$y' - 1/4$	$y' - 1/4$	$y' + 1/4$
x	$z - z'$	$z \mid z' 1/2$	$z \mid z'$	$z z' 1/2$	$z \mid z'$	$z z' - 1/2$	$z z'$	$z + z' - 1/2$
u	$x' x'$	$x' x' 1/2$	$x' x'$	$x' x' - 1/2$	$x' x'$	$x' x' 1/2$	$x - x'$	$x - x' - 1/2$
$\bar{u}$	$3/4 y'$	$y' + 1/4$	$1/4 y'$	$3/4 y'$	$3/4 y'$	$1/4 - y'$	$y' + 1/4$	$3/4 y'$
x	$z z'$	$z \mid z' 1/2$	$z \mid z'$	$z - z' - 1/2$	$z \mid z'$	$z - z' 1/2$	$z - z'$	$z \mid z' 1/2$
$\bar{u}$	$x' x' + 1/2$	$x' x'$	$1/2 x' x' 1/2$	$x' x'$	$1/2 x' x'$	$x' x'$	$1/2 x' x'$	$x' x'$
$\bar{u}$	$3/4 y'$	$y' + 1/4$	$1/4 y'$	$3/4 y'$	$3/4 y'$	$1/4 - y'$	$y' + 1/4$	$3/4 y'$
x	$1/2 \mid z z'$	$z + z'$	$1/2 \mid z \mid z'$	$z - z'$	$1/2 \mid z \mid z'$	$z - z'$	$1/2 \mid z - z'$	$z + z'$
$\bar{u}$	$1/2 x' x'$	$x' x'$	$x' x' + 1/2$	$x' x'$	$1/2 x' x'$	$x' x'$	$1/2 + x' - x'$	$x' x'$
$\bar{u}$	$1/4 y'$	$y' 1/4$	$y' 1/4$	$1/4 y'$	$1/4 y'$	$y' 1/4$	$y' 1/4$	$y' + 1/4$
x	$1/2 z z'$	$z z'$	$1/2 z \mid z'$	$z z'$	$1/2 z \mid z'$	$z z'$	$1/2 - z - z'$	$z + z'$

Le faible pouvoir diffractant des atomes d'oxygène relativement à ceux des atomes d'uranium et de vanadium, ne permet qu'une hypothèse sur leurs positions. Les coordonnées des 32 atomes d'oxygène sont introduites dans un dernier affinement qui porte aussi sur le coefficient de température de chaque atome supposé isotrope.

Le facteur de reliabilité est finalement égal à 0,145.

Les positions des atomes d'oxygène, sont vérifiés en effectuant une synthèse de Fourier, par un calcul de série différence partielle.

$$(\rho_0 - \rho_c) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (F_0 - F_c)_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

Les facteurs de structure calculés, représentent la contribution de l'uranium et du vanadium.

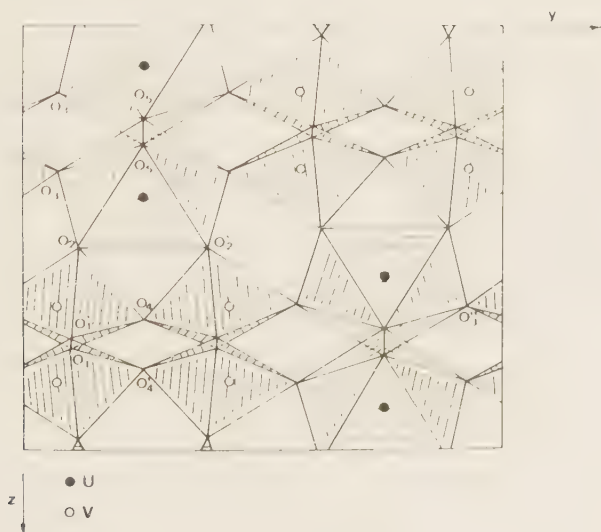


Fig. 14.

TABLEAU XI

Atomes	Positions de Wyckoff	x	y	z	B(Å ²)
U	4 c	0,0779	0,2500	0,0985	0,74
V	8 d	0,3014	0,0681	0,6652	0,64
O ₁	8 d	0,5321	0,0985	0,7408	2,87
O ₂	8 d	0,3340	0,1135	0,5220	1,97
O ₃	8 d	0,1424	0,0710	0,1577	3,29
O ₄	4 c	0,2849	0,2500	0,6905	3,56
O ₅	4 c	0,8209	0,2500	0,2232	2,57

Les différentes sections de Fourier intéressantes sont représentées sur les figures 15, 16 et 17.

Le tableau XI rassemble les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique, avec les écarts-types suivants :

$$\sigma_U = 0,0023 \text{ \AA}$$

$$\sigma_V = 0,009 \text{ \AA}$$

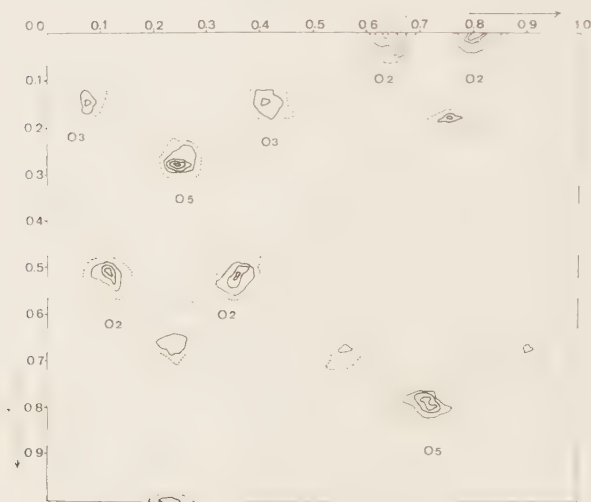


Fig. 15. — Section de Fourier $x = 0.250$.

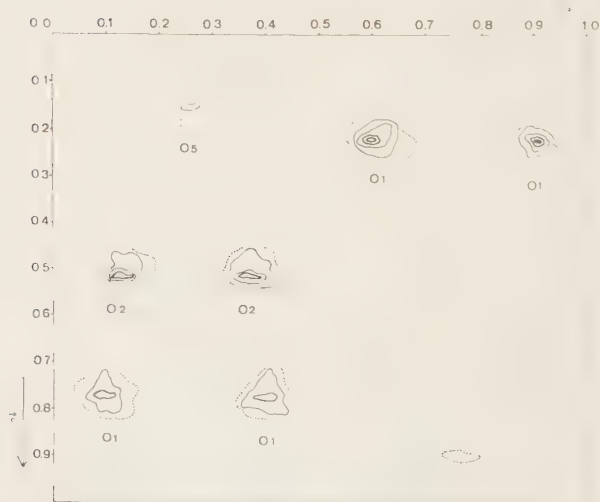
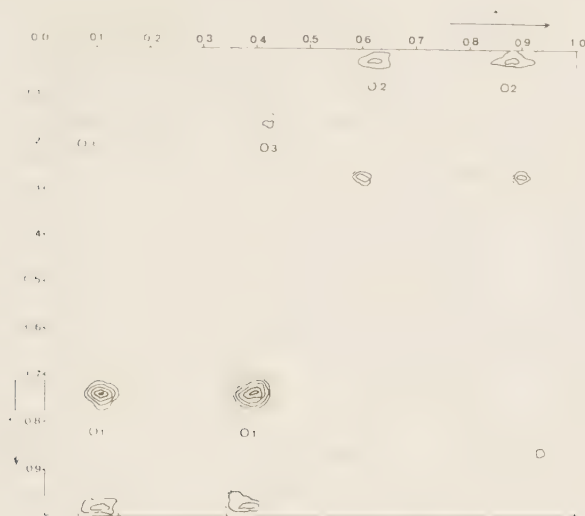


Fig. 16. — Section de Fourier $x = 0.450$.

Fig. 17. — Section de Fourier $x = 0.050$.

La figure 14 représente une projection de la maille sur le plan (100).

Les atomes d'uranium sont hexacoordinés; ils sont au centre de pyramides à base pentagonale aux sommets desquelles se placent les atomes d'oxygène. Les atomes de vanadium se trouvent au centre de bipyramides triangulaires groupées deux à deux par une arête commune ($O_1-O'_1$).

Le tableau XII réunit les valeurs des distances interatomiques.

TABLEAU XII

	Å		Å		Å
U-U	4,25	V-O'₁	1,85	O₂-O''₃	2,6
V-V	3,35	V-O₄	2,16	O₂-O₄	2,4
U-O₂	2,46	V-O''₃	1,67	O₂-O'₅	3,0
U-O₃	2,23	O₁-O'₁	2,9	O'₃-O₅	2,7
U-O₅	1,96	O₁-O₂	2,6	O'₃-O'₅	3,0
U-O'₅	2,32	O₁-O''₃	2,4	O'₃-O'₁	2,9
V-O₂	1,60	O₁-O₄	2,3	O₄-O'₁	2,4
V-O₁	1,57	O₂-O'₁	3,0	O₅-O'₅	2,9

Le poids électronique de chaque atome d'oxygène est très faible vis-à-vis de celui de l'uranium, la localisation de ces atomes légers est donc particulièrement difficile, d'autant plus que certains se situent dans une zone de perturbation provoquée par la limitation de série autour de chaque atome d'uranium. Si l'on considère le rapport des charges électroniques de l'oxy-

gène et de l'uranium 8/92, ce rapport inférieur à 1/10 est plus petit que celui faisant intervenir le nombre d'électrons d'atomes d'hydrogène et de carbone dans un composé organique. Il aurait été souhaitable de fabriquer des monocristaux assez gros, afin d'étudier la structure par la diffraction des neutrons.

L'écart-type correspondant aux coordonnées des atomes d'oxygène de l'ordre de 0,015 Å ne permet pas d'évaluer les distances interatomiques avec une précision supérieure à 0,1 Å.

De plus, les coefficients d'agitation thermique assez élevés, $B = 3 \text{ Å}^2$, ne permettent pas de localiser les positions des oxygènes avec précision.

Le pouvoir polarisant de l'ion V^{+5} :

$$Ze/r^2$$

Ze , charge ionique,

r , rayon ionique.

dans l'échelle de Goldschmidt, en prenant pour charge de l'électron, la valeur $e = 1$ est

$$5/(0,4)^2 = 5/0,16 = 31,25$$

Valeur assez élevée qui peut expliquer les distances assez courtes rencontrées pour la liaison V-O.

Les facteurs observés et calculés sont rassemblés dans l'annexe II.

IV. ÉTUDE DE LA STRUCTURE DE LA PHASE UMo_2O_8 [25]

Les déterminations des structures cristallines des phases MoV_2O_8 et UV_2O_8 incitent à étudier aussi celle de la phase UMo_2O_8 signalée par Kovba et Trunov [11].

Cette phase existe au-dessous de 1000° ; au-dessus existe la variété α dont les données cristallographiques ont été rapportées par Kovba [25]; symétrie hexagonale, paramètre $a = 17,58 \text{ Å}$, $c = 6,233 \text{ Å}$, $Z = 9$.

La phase β est obtenue en monocristaux par chauffage à 800° d'un mélange des oxydes MoO_3 et UO_2 en tubes scellés sous vide.

Les données cristallographiques sont déterminées sur clichés de cristal tournant et de Weissenberg des strates ($h 0 l$), ($h 1 l$) et ($h 2 l$). Les paramètres de la maille sont :

$$a = 20,08 \text{ Å} \quad b = 7,32 \text{ Å} \quad c = 4,11 \text{ Å}$$

Le volume de la maille est $604 \text{ \AA}^3$. La densité pycnométrique dans le bromoforme $d = 6,13$ conduit à un nombre de groupements formulaires $Z=4$.

L'existence des seules réflexions :

$$\begin{array}{lll} h = 2n & \text{pour} & (h\ 0\ l) \\ h = 2n & \text{pour} & (h\ 0\ 0) \\ k = 2n & \text{pour} & (0\ k\ l) \\ h + k = 2n & \text{pour} & (h\ k\ 0) \end{array}$$

est compatible avec la loi d'extinction systématique du groupe P6₃m.

Les densités sont mesurées au microdensitomètre optique et corrigées des facteurs physiques et géométriques. Les très faibles dimensions du cristal utilisé ($R = 2/100 \text{ mm}$) permettent de négliger les corrections d'absorption, malgré le coefficient élevé :

$$\mu = 1\,380 \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour} \quad K\alpha \text{ du Cu} \quad \text{et} \quad \mu R = 2,76.$$

Les projections de Patterson suivant $\vec{b}$ (fig. 18), ainsi que les sections de Patterson $P(u, v_0, w)$ mettent en évidence les vecteurs interatomiques $\vec{U-U}$ et $\vec{Mo-Mo}$ pour $v_0 = 0$ et $\vec{U-Mo}$ pour $v_0 = 1/4$ et permettent de donner une hypothèse des atomes lourds. L'origine est prise en 1 à 1/4, 1/4, 0 de l'axe binaire.

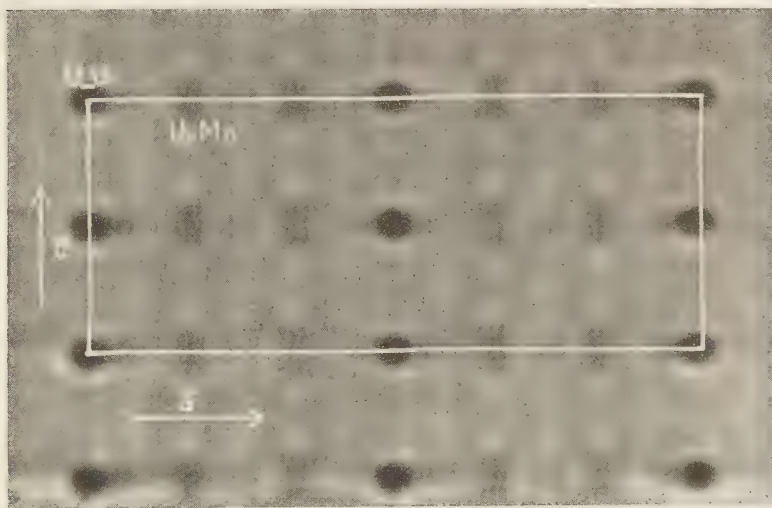


Fig. 18. — UMo_2O_8 . Fonction de Patterson-Plan ($h\ 0\ l$).

Un affinement sur ordinateur pour les 63 réflexions de la strate ($h\ 0\ l$) donne un facteur de reliabilité de 0,15,

L'affinement est poursuivi à trois dimensions en considérant les facteurs de structure d'indices $h\ 1\ l$ et $h\ 2\ l$, le facteur de reliabilité est alors de 0,16.

Une dernière étape introduit les 32 atomes d'oxygène et tous les atomes sont affectés de coefficients d'agitation thermique isotropes et indépendants.

La valeur finale du coefficient de reliabilité reste égale à 0,16. Les facteurs de structure sont groupés dans l'annexe III.

Le tableau XIII groupe les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique.

TABLEAU XIII

Atomes	Positions de Wyckoff	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	$B(\text{\AA}^2)$
U	4 <i>g</i>	0,7642	0	0	0,69
Mo	8 <i>m</i>	0,9104	0,7460	0,0925	0,63
O ₁	4 <i>h</i>	0,7649	0	0,500	1,82
O ₂	4 <i>i</i>	0	0,2620	0	2,02
O ₃	4 <i>g</i>	0,3756	0	0	1,90
O ₄	4 <i>g</i>	0,3966	0,5000	0	1,96
O ₅	8 <i>m</i>	0,3060	0,2500	0,9910	1,85
O ₆	8 <i>m</i>	0,9040	0,7650	0,516	1,97

Les figures 19 et 20 représentent les projections de la maille sur les plans (001) et (010).

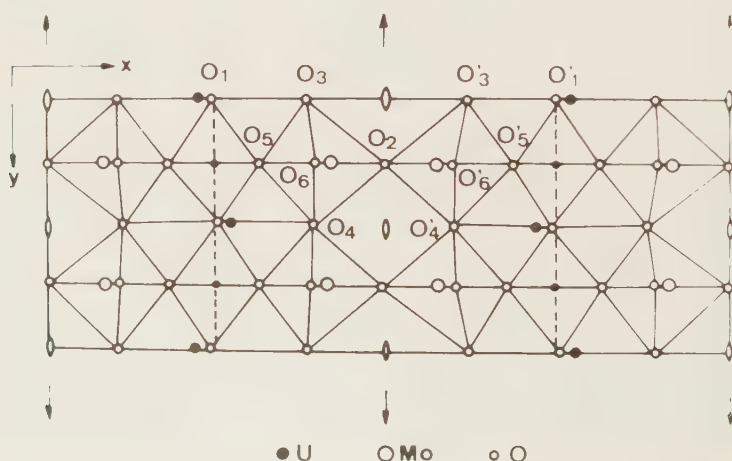


Fig. 19.

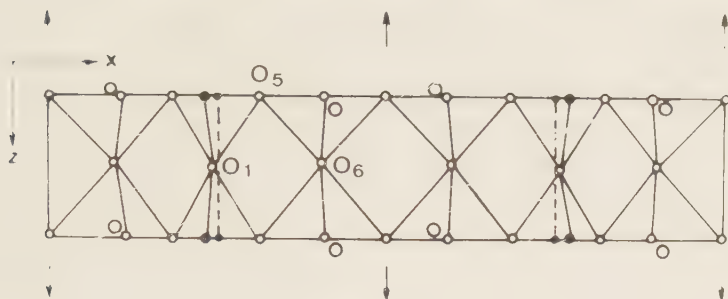


Fig. 20.

Les atomes de molybdène sont au centre d'octaèdres déformés, aux sommets desquels se placent les atomes d'oxygène. L'uranium a la coordonnée 8 et se trouve situé au centre d'une bipyramide hexagonale.

Les distances interatomiques sont consignées dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

	Å		Å		Å
U-U	3,70	Mo-O ₂	1,79	O ₁ -O ₅	2,87
Mo-Mo	3,68	Mo-O ₃	1,92	O ₂ -O ₆	2,86
U-Mo	3,49	Mo-O ₅	2,13	O ₃ -O ₆	2,89
U-O ₁	2,06	Mo-O ₆	2,08	O ₄ -O ₅	2,59
U-O ₄	2,65	O ₁ -O ₃	3,45	O ₄ -O ₆	2,80
U-O ₅	2,01	O ₁ -O ₄	3,32	O ₂ -O ₄	2,80

V. RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Ce travail concerne l'étude chimique de trois systèmes ternaires Mo-V-O, U-V-O et U-Mo-O.

Il est suivi d'une étude structurale des composés AB_2O_8 rencontrés dans ces différents systèmes.

1

1) L'étude de la dégradation de la phase $MoV_2O_8 \cdot x$ ($0 \leq x \leq 2$), en réduisant progressivement par le molybdène un mélange équimoléculaire des oxydes MoO_3 et V_2O_5 , confirme l'existence des phases MoV_2O_8 et $MoVO_5$ et met en évidence la phase $MoV_2O_{7,5}$. Cette étude apporte une phase

monoclinique lacunaire $\text{MoV}_2\text{O}_{7,8}$ obtenue par réaction sous vide, la phase MoV_2O_8 orthorhombique étant obtenue à l'air.

2) Les phases $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$, UV_2O_8 , UVO_5 , UV_3O_{10} et $\text{U}_2\text{V}_6\text{O}_{21}$, déjà signalées, ont été isolées, la première et la dernière en monocristaux. $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ est monoclinique :

$$a = 9,29 \text{ \AA} \quad b = 13,24 \text{ \AA} \quad c = 7,27 \text{ \AA} \quad \beta = 100^\circ$$

$\text{U}_2\text{V}_6\text{O}_{21}$ est orthorhombique; $a = 11,995 \text{ \AA}$, $b = 6,94 \text{ \AA}$ et $c = 16,17 \text{ \AA}$ sont très voisins de ceux trouvés pour UV_3O_{10} . Les compositions de ces deux phases sont confirmées par une étude magnétochimique.

$\text{U}_2\text{V}_6\text{O}_{21}$ est diamagnétique, tandis que UV_3O_{10} est paramagnétique: dans cette dernière, un vanadium sur trois est au degré d'oxydation + 4.

3) Pour le système U-Mo-O, nous avons retrouvé les phases UMo_2O_8 , $\text{UMo}_7\text{O}_{22}$, $\text{UMo}_{10}\text{O}_{32}$, $\text{UMo}_{11}\text{O}_{35}$ et UMoO_5 .

II

Le type AB_2O_8 commun à ces trois systèmes s'obtient de deux manières :

— réaction entre les oxydes AO_3 et B_2O_5 , $\text{A} = \text{Mo}$ ou U , $\text{B} = \text{V}$,

— réaction entre les oxydes AO_2 et BO_3 $\text{A} = \text{U}$, $\text{B} = \text{Mo}$.

Les structures de ces composés sont résolues à l'aide de la fonction de Patterson, par application de la méthode de l'atome lourd pour deux coordonnées atomiques; la troisième a été déterminée au moyen de projections généralisées. Des sections de densité électronique ont permis de confirmer la localisation des atomes d'oxygène dans une des structures. Les affinements ont été effectués sur ordinateur par une méthode d'essais et retouches.

MoV_2O_8 est isotype du composé NbO_7F par association d'octaèdres distordus de MoO_6 et de VO_6 , la structure fait partie des séries d'Andersson de formule $\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$.

La phase non stœchiométrique $\text{MoV}_2\text{O}_{7,8}$ possède le même arrangement que la phase MoV_2O_8 , mais il faut envisager une faute d'empilement qui pourrait expliquer l'écart à la stœchiométrie.

Dans UV_2O_8 , les atomes d'uranium sont hexacoordinés; ils sont au centre de pyramides à base pentagonale, aux sommets desquelles se placent les atomes d'oxygène. Les atomes de vanadium se trouvent au centre de bipyramides triangulaires groupées deux à deux par une arête commune.

La phase UMo_2O_8 est constituée d'octaèdres déformés d'oxygène, au centre desquels se place le molybdène. Ces octaèdres sont reliés par des

sommets à des bipyramides de base hexagonale, au centre desquelles nous trouvons l'uranium.

On observe une différenciation dans l'assemblage des oxygènes de ces deux structures : dans le composé UV_2O_8 , la coordinence est 6 tandis que dans le composé UMo_2O_8 , la coordinence est 8.

L'environnement du vanadium, peut être considéré comme intermédiaire entre un octaèdre et une bipyramide triangulaire. Cela est fréquent dans les composés de V^{+5} : l'octaèdre d'oxygènes est si irrégulier qu'on peut le considérer comme pentacoordiné.

L'examen détaillé de structures de divers composés de Mo^{+6} révèle une tendance générale à former un entourage octaédrique irrégulier. L'ion métallique est déplacé du centre de l'octaèdre régulier d'oxygènes, eux-mêmes ayant subi de faibles déplacements. L'ion Mo^{+6} est trop gros pour donner une structure tétraédrique, mais reste trop petit à l'intérieur de l'octaèdre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] MAGNELI et OUGHTON, *Acta Chem. Scand.*, t. 5, 1951, p. 581.
- [2] MAGNELI et BLOMBERG, *Acta Chem. Scand.*, t. 5, 1951, p. 585.
- [3] N. STRÜPLER et MORETTE, *C. R. Acad. Sci.*, t. 260, 1965, p. 1971.
- [4] G. TRIDOT, J. TUDOT, G. LEMAN DELCOUR et M. NOLF, *C. R. Acad. Sci.*, Paris, t. 260, 1965, p. 3410.
- [5] W. FREUNDLICH, *C. R. Acad. Sci.*, t. 260, 1965, p. 3077.
- [6] S. MONDET, A. RIMSKY, J. BORENE et W. FREUNDLICH, *C. R. Acad. Sci.*, t. 266, 1968, p. 1145.
- [7] S. MONDET, *C. R. Acad. Sci.*, t. 267, 1968, p. 1689.
- [8] J. C. BOBO, *Revue Chim. Min.*, t. 1, 1964, p. 1.
- [9] M. MANOJLOVIC, Rajna M. HERAK et Gordana M. ZORCIC-KNEZEVIC, *Bull. Boris Kidric Inst. Nucl. Sci.*, t. 16, n° 4, 1966, p. 201.
- [10] SHIH-HUA WANG, L. M. KOVBA et V. I. SPITZYN, *Zh. Strukt. Khim.*, t. 4, n° 5, 1963, p. 714.
- [11] L. M. KOVBA et V. K. TRUNOV, *Vestn. Mosk. Univ.*, Ser. II, *Khim.*, t. 19, n° 6, 1964, p. 32.
- [12] E. F. JÜENKE et S. F. BARTRAM, *Acta Cryst.*, t. 17, n° 5, 1964, p. 618.
- [13] J. BORENE, Thèse, Paris, 1967, n° C. N. R. S., A. O. 1121.
- [14] A. RIMSKY, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist.*, t. 82, 1959, p. 74.
- [15] W. FREUNDLICH et P. PAILLERET, *C. R. Acad. Sci.*, t. 261, 1965, p. 153.
- [16] L. KIHNBORG, *Acta Chem. Scand.*, t. 21, 1967, p. 2495.
- [17] S. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.*, t. 18, 1964, p. 2339.
- [18] EICK et KIHNBORG, *Acta Chem. Scand.*, t. 20, 1966, p. 720.
- [19] WILSON, *Acta Cryst.*, t. 2, 1949, p. 318.
- [20] HOWELLS, PHILLIPS et ROGERS, *Acta Cryst.*, t. 3, 1950, p. 210.
- [21] HARRY A. EICK et LARS KIHNBORG, *Acta Chem. Scand.*, t. 20, 1966, p. 1658.
- [22] P. PAILLERET, J. BORENSZTAJN, W. FREUNDLICH et A. RIMSKY, *C. R. Acad. Sci.*, t. 263, 1966, p. 1131.
- [23] L. M. KOVBA, E. I. SIROTKINA et V. K. TRUNOV, *Russian Journal of Inorg. Chem.*, t. 10, n° 2, 1965, p. 188.

[24] P. PAILLERET, *C. R. Acad. Sci.*, t. 265, 1967, p. 1030.

[25] P. PAILLERET, *C. R. Acad. Sci.*, t. 265, 1967, p. 85.

[26] L. M. KOVBA, O. A. EFREMOVA et V. K. TRUNOV, *Radiokhimiya*, t. 8, n° 6, 1966, p. 717.

(Manuscrit reçu le 20 mars 1970).

ANNEXE I

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	11,70	8,16	6	0	5	28,20	21,44
4	0	0	42,50	39,29	1	1	0	97,00	99,68
6	0	0	66,90	65,82	3	1	0	42,20	7,57
8	0	0	27,70	8,15	5	1	0	77,20	72,39
10	0	0	94,60	91,54	7	1	0	23,60	29,12
12	0	0	31,30	35,21	9	1	0	10,00	20,40
14	0	0	8,00	9,86	11	1	0	106,60	98,80
16	0	0	59,90	59,59	15	1	0	25,30	24,40
18	0	0	5,50	4,33	13	1	0	6,80	4,68
20	0	0	29,20	41,82	17	1	0	55,60	49,60
22	0	0	37,10	44,21	19	1	0	19,10	12,69
24	0	0	0,80	3,06	21	1	0	62,90	56,18
0	0	1	69,70	68,31	1	1	1	52,30	54,19
0	0	2	73,20	79,76	23	1	0	17,00	16,24
0	0	3	15,70	32,03	3	1	1	16,60	16,13
0	0	4	19,30	31,70	5	1	1	24,90	42,50
0	0	5	35,10	36,17	7	1	1	24,50	23,86
2	0	1	24,80	15,17	9	1	1	13,80	14,07
4	0	1	31,90	25,18	11	1	1	60,90	56,22
6	0	1	40,90	37,68	13	1	1	9,90	9,36
8	0	1	3,80	6,79	15	1	1	14,80	18,37
10	0	1	57,10	50,61	17	1	1	30,20	30,50
12	0	1	28,60	25,35	19	1	1	7,40	6,86
14	0	1	5,80	9,32	21	1	1	33,50	31,41
16	0	1	37,30	34,93	1	1	2	63,00	59,34
18	0	1	3,50	8,10	3	1	2	22,20	19,82
20	0	1	20,40	22,21	5	1	2	30,20	65,66
22	0	1	27,90	27,02	7	1	2	27,70	12,74
24	0	1	3,60	2,92	9	1	2	23,80	8,82
2	0	2	26,70	12,03	11	1	2	47,30	45,00
4	0	2	36,90	28,21	13	1	2	7,00	9,60
6	0	2	37,80	46,78	15	1	2	23,80	19,94
8	0	2	5,50	8,24	17	1	2	22,70	19,45
10	0	2	48,80	39,67	19	1	2	3,00	5,72
12	0	2	22,00	21,77	21	1	2	27,10	20,01
14	0	2	6,50	3,50	1	1	3	38,70	37,75
16	0	2	30,60	31,80	3	1	3	5,40	13,65
18	0	2	4,70	5,97	5	1	3	46,00	53,97
20	0	2	19,30	11,13	7	1	3	14,80	7,85
22	0	2	18,40	19,75	9	1	3	5,10	6,79
2	0	3	25,00	16,68	11	1	3	28,40	29,17
4	0	3	33,80	23,61	13	1	3	4,00	6,73
6	0	3	39,20	35,11	15	1	3	26,60	14,94
8	0	3	1,80	6,01	17	1	3	13,90	11,83
10	0	3	23,70	19,43	19	1	3	4,40	3,65
12	0	3	23,70	16,67	1	1	4	41,20	32,17
14	0	3	4,80	2,83	3	1	4	7,00	10,62
16	0	3	20,80	21,55	5	1	4	37,80	44,02
18	0	3	5,90	4,40	7	1	4	6,20	4,03
20	0	3	7,00	4,76	9	1	4	3,00	4,19
2	0	4	5,00	8,53	11	1	4	23,60	20,97
4	0	4	19,47	18,51	13	1	4	4,00	4,31
6	0	4	29,60	29,11	15	1	4	8,30	9,93
8	0	4	2,40	3,89	1	1	5	25,00	25,21
10	0	4	18,10	15,03	3	1	5	6,10	4,58
12	0	4	12,80	11,02	5	1	5	19,80	29,52
8	0	5	5,10	2,06	7	1	5	7,00	4,33
2	0	5	7,80	4,33	0	2	0	162,70	170,85
14	0	4	3,80	2,70	2	2	0	19,00	10,50
16	0	4	10,90	14,93	4	2	0	43,40	48,48
4	0	5	14,60	14,52	6	2	0	86,10	75,36

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
8	2	0	18,40	7,83	4	2	4	20,70	11,44
10	2	0	89,50	81,62	6	2	4	27,60	17,78
12	2	0	32,40	31,78	8	2	4	2,00	2,53
14	2	0	8,50	8,64	10	2	4	12,80	9,81
16	2	0	50,40	49,09	12	2	4	8,20	5,30
18	2	0	2,50	5,10	1	3	1	60,20	61,31
20	2	0	26,80	23,83	3	3	1	16,40	13,62
22	2	0	29,20	29,25	5	3	1	50,10	51,37
0	2	1	100,90	93,92	7	3	1	16,30	17,59
2	2	1	17,80	16,17	9	3	1	8,00	8,22
4	2	1	32,80	32,47	11	3	1	53,10	43,73
6	2	1	47,80	47,77	13	3	1	6,00	6,49
8	2	1	2,00	3,30	15	3	1	15,00	14,83
10	2	1	47,90	46,09	17	3	1	28,00	18,51
12	2	1	28,50	21,58	1	3	2	55,20	47,10
14	2	1	2,00	5,30	3	3	2	13,00	15,51
16	2	1	24,90	30,22	5	3	2	45,20	48,13
18	2	1	0,60	3,95	7	3	2	10,00	8,33
20	2	1	7,80	11,76	9	3	2	2,80	4,39
22	2	1	20,20	17,06	11	3	2	32,20	27,72
0	2	2	79,20	75,39	13	3	2	7,00	6,07
2	2	2	8,80	11,78	15	3	2	10,00	10,43
4	2	2	31,40	25,08	1	3	3	36,10	30,59
6	2	2	35,80	39,14	3	3	3	10,90	10,87
8	2	2	2,20	4,98	5	3	3	38,90	34,24
10	2	2	35,60	27,68	7	3	3	9,60	4,00
12	2	2	16,40	14,77	9	3	3	2,00	2,67
14	2	2	2,00	1,53	11	3	3	18,00	16,72
16	2	2	21,50	19,69	13	3	3	6,00	4,02
18	2	2	5,50	2,47	1	3	4	24,80	21,41
20	2	2	6,20	5,26	3	3	4	9,00	7,04
0	2	3	42,80	39,46	1	3	0	102,00	108,63
2	2	3	15,70	10,10	3	3	0	19,30	10,18
4	2	3	22,10	17,21	5	3	0	58,80	75,81
6	2	3	31,20	26,35	7	3	0	20,00	25,94
8	2	3	6,20	2,79	9	3	0	12,00	13,80
10	2	3	20,40	15,33	11	3	0	92,80	75,18
12	2	3	17,70	9,33	13	3	0	5,80	5,39
14	2	3	2,40	1,09	15	3	0	26,00	22,02
16	2	3	12,50	11,72	17	3	0	48,70	33,34
0	2	4	37,40	30,53	19	3	0	18,70	9,56
2	2	4	6,80	5,19					

ANNEXE II

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	2	0	83,52	66,04	0	8	2	54,08	47,32
0	4	0	93,99	71,22	0	10	2	20,79	12,53
0	6	0	173,68	181,20	0	1	3	86,37	92,40
0	8	0	84,34	56,82	0	3	3	96,22	73,36
0	10	0	100,81	94,46	0	5	3	94,83	81,34
0	12	0	90,79	104,90	0	7	3	88,32	77,24
0	14	0	46,32	56,51	0	9	3	71,30	63,49
0	16	0	96,94	102,82	0	11	3	63,40	62,83
0	0	2	9,10	9,10	0	13	3	54,33	60,22
0	0	4	77,48	68,74	0	15	3	48,87	49,46
0	0	6	21,43	25,24	0	2	4	54,14	51,27
0	0	8	23,46	16,90	0	4	4	94,40	77,32
0	0	10	62,39	50,38	0	6	4	89,04	67,06
0	0	12	55,34	74,79	0	8	4	13,72	26,42
0	0	14	59,51	68,23	0	10	4	60,45	65,13
0	1	1	58,16	35,08	0	12	4	59,08	53,50
0	3	1	104,25	98,21	0	1	5	6,45	6,24
0	5	1	61,59	33,33	0	3	5	1,10	1,88
0	7	1	46,43	43,85	0	5	5	49,54	33,88
0	9	1	72,11	74,22	0	7	5	13,54	8,89
0	11	1	34,53	25,62	0	2	6	99,91	101,69
0	13	1	44,04	56,18	0	4	6	90,07	73,83
0	15	1	40,05	42,82	0	6	6	44,01	31,48
0	2	2	82,47	37,90	0	4	6	90,07	73,83
0	4	2	45,55	18,44	0	6	6	44,01	31,48
0	6	2	5,14	6,39	0	8	6	99,91	82,51

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	10	6	40,07	35,83	1	3	5	18,73	38,33
0	12	6	38,05	33,54	1	4	5	120,16	123,56
0	14	6	78,35	56,85	1	5	5	72,24	82,02
0	1	7	97,38	99,20	1	6	5	110,47	91,07
0	3	7	56,02	40,16	1	7	5	63,23	58,88
0	5	7	98,92	87,36	1	8	5	106,73	95,56
0	7	7	79,13	57,87	1	9	5	29,27	35,42
0	9	7	64,01	39,46	1	10	5	82,93	80,03
0	11	7	78,21	63,55	1	11	5	48,56	57,16
0	13	7	21,69	26,71	1	12	5	56,36	68,53
0	2	8	29,72	24,60	1	13	5	30,86	24,86
0	4	8	17,54	10,42	1	14	5	55,95	64,26
0	8	8	44,73	26,46	1	1	6	70,12	76,62
0	1	9	65,37	61,85	1	2	6	57,14	36,01
0	3	9	43,84	32,21	1	3	6	66,45	51,77
0	5	9	41,38	39,80	1	1	7	46,21	34,60
0	7	9	40,60	40,82	1	2	7	55,51	55,13
0	9	9	43,41	29,24	1	3	7	11,97	18,10
0	11	9	38,06	25,84	1	4	7	53,79	43,26
0	2	10	80,36	91,04	1	2	8	81,43	91,89
0	4	10	70,75	68,35	1	3	8	73,38	88,17
0	6	10	53,69	40,13	1	4	8	59,17	62,71
0	8	10	78,39	60,53	1	5	8	98,34	99,22
0	10	10	42,76	34,82	1	6	8	10,94	5,43
1	0	6	46,01	35,27	1	7	8	96,95	76,26
1	0	7	17,23	35,06	1	1	8	103,75	125,82
1	0	8	22,85	26,02	1	8	8	57,33	68,03
1	0	9	51,73	78,81	1	9	8	54,78	58,59
1	0	11	92,83	96,17	1	2	9	86,18	93,48
1	3	1	136,35	103,25	1	3	9	6,80	10,07
1	4	1	91,95	98,44	2	4	0	79,10	78,42
1	5	1	49,52	39,63	2	6	0	24,87	31,40
1	6	1	117,63	128,00	2	5	0	90,57	98,59
1	7	1	70,80	39,79	2	3	0	151,88	156,06
1	8	1	98,65	95,97	2	2	0	112,76	111,17
1	9	1	69,39	64,83	2	14	0	79,23	91,02
1	10	1	101,06	91,67	2	9	4	81,59	71,57
1	12	1	99,43	85,05	2	0	3	161,13	157,85
1	13	1	43,78	57,41	2	0	6	130,28	142,06
1	14	1	66,87	71,41	2	4	7	102,13	88,97
1	0	2	156,44	174,66	2	3	7	96,65	98,30
1	0	3	51,54	78,27	2	2	7	105,16	112,13
1	0	4	26,88	15,64	2	7	6	80,55	61,44
1	0	5	132,38	103,02	2	6	6	97,94	80,09
1	1	2	135,59	131,74	2	5	6	92,38	93,89
1	2	2	20,29	23,80	2	4	6	29,43	38,05
1	3	2	147,22	146,44	2	3	6	35,84	42,30
1	4	2	50,20	53,58	2	1	6	105,77	114,01
1	5	2	106,86	113,56	2	2	6	22,95	22,98
1	6	2	128,95	118,65	2	8	4	78,68	66,35
1	7	2	114,20	112,66	2	7	4	82,60	77,36
1	8	2	11,02	8,15	2	6	4	21,30	28,46
1	9	2	95,30	113,40	2	5	4	77,54	62,50
1	10	2	75,48	71,57	2	4	4	84,72	62,66
1	11	2	60,74	82,38	2	3	4	106,55	100,24
1	12	2	80,30	64,38	2	2	4	99,19	88,20
1	13	2	79,89	92,66	2	1	4	108,16	102,98
1	14	2	3,69	5,58	2	9	3	62,95	52,20
1	15	2	83,75	75,57	2	8	3	101,83	89,21
1	1	3	1,15	1,56	2	7	3	86,28	69,66
1	2	3	16,68	21,40	2	6	3	112,95	104,38
1	3	3	50,96	46,62	2	5	3	70,53	70,44
1	4	3	38,85	41,79	2	4	3	102,14	100,86
1	5	3	69,60	42,79	2	3	3	74,38	61,28
1	6	3	47,91	54,68	2	2	3	125,42	117,37
1	7	3	35,59	32,73	2	1	3	100,96	99,96
1	8	3	9,28	6,79	2	7	2	23,55	21,23
1	9	3	30,74	46,52	2	6	2	35,14	38,38
1	1	4	80,65	87,23	2	5	2	68,16	62,52
1	2	4	97,66	84,14	2	4	2	44,58	49,41
1	3	4	76,55	66,35	2	3	2	49,68	56,05
1	4	4	41,91	40,56	2	2	2	26,54	28,07
1	6	4	6,77	3,99	2	1	2	39,55	41,15
1	7	4	61,72	60,35	2	7	1	32,62	26,37
1	8	4	85,56	82,49	2	6	1	92,98	93,26
1	1	5	100,24	107,03	2	5	1	79,59	82,16
1	2	5	128,54	134,37	2	4	1	58,85	62,58

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	3	1	33,79	21,67	2	11	0	60,14	70,99
2	2	1	26,78	38,73	2	10	0	49,01	40,34
2	15	0	78,07	73,88	2	9	0	100,63	117,59
2	13	0	92,40	105,60	2	8	0	110,02	114,83
1	12	0	38,49	46,48	2	7	0	92,74	103,89

ANNEXE III

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	47,40	50,24	6	0	5	4,00	7,18
4	0	0	25,00	18,95	3	1	0	27,50	16,06
6	0	0	149,00	152,93	5	1	0	52,70	66,74
8	0	0	54,30	46,79	7	1	0	68,90	86,16
10	0	0	51,00	52,65	9	1	0	121,60	109,67
12	0	0	100,00	109,86	11	1	0	112,20	99,23
14	0	0	31,60	27,97	13	1	0	135,90	138,82
16	0	0	57,30	54,36	15	1	0	123,60	130,27
18	0	0	71,10	59,43	17	1	0	118,70	115,64
20	0	0	27,90	19,88	19	1	0	97,00	93,41
22	0	0	129,60	111,89	21	1	0	95,90	104,14
24	0	0	0,00	0,65	23	1	0	75,40	84,24
26	0	0	7,80	11,51	25	1	0	57,50	70,99
0	0	1	163,50	161,19	2	1	1	62,30	59,04
0	0	2	165,70	162,09	3	1	1	34,90	4,96
0	0	3	79,40	74,83	4	1	1	57,30	47,89
0	0	4	53,60	54,30	5	1	1	56,20	50,02
0	0	5	20,10	19,94	6	1	1	14,80	14,00
2	0	1	65,30	52,44	7	1	1	54,40	56,86
4	0	1	48,30	36,11	8	1	1	48,00	59,42
6	0	1	104,50	99,46	9	1	1	86,00	78,17
8	0	1	44,50	44,59	10	1	1	33,00	35,51
10	0	1	11,10	10,47	11	1	1	97,00	81,75
12	0	1	90,00	77,70	12	1	1	29,70	27,54
14	0	1	26,10	27,11	13	1	1	108,00	105,98
16	0	1	21,70	14,51	14	1	1	51,10	54,32
18	0	1	40,40	42,01	15	1	1	98,60	102,10
20	0	1	8,00	9,88	16	1	1	22,70	20,53
22	0	1	84,00	65,06	17	1	1	107,70	100,47
24	0	1	2,10	5,32	18	1	1	37,40	34,29
2	0	2	80,50	68,27	19	1	1	92,80	84,68
4	0	2	60,60	49,66	20	1	1	43,90	46,95
6	0	2	98,90	87,40	21	1	1	88,40	85,99
8	0	2	50,90	46,16	22	1	1	15,00	6,00
10	0	2	15,80	2,09	23	1	1	58,00	76,10
12	0	2	60,00	51,14	24	1	1	11,80	36,85
14	0	2	21,80	20,62	25	1	1	45,00	63,40
16	0	2	8,50	6,92	2	1	2	91,60	110,72
18	0	2	24,60	16,73	3	1	2	44,90	18,76
20	0	2	4,00	0,67	4	1	2	82,40	86,21
22	0	2	62,00	38,64	5	1	2	52,70	50,15
24	0	2	10,00	15,68	6	1	2	32,20	26,44
2	0	3	90,30	77,86	7	1	2	64,80	69,40
4	0	3	84,70	74,22	8	1	2	88,59	101,81
6	0	3	36,40	28,39	9	1	2	92,30	83,91
8	0	3	49,90	47,21	10	1	2	52,50	57,11
10	0	3	45,90	40,71	11	1	2	92,40	78,03
12	0	3	22,80	13,48	12	1	2	36,70	46,03
14	0	3	24,80	17,24	13	1	2	91,30	96,46
16	0	3	41,20	26,30	10	1	3	47,50	46,58
18	0	3	5,60	5,63	14	1	2	85,90	85,00
20	0	3	16,90	8,23	15	1	2	90,00	91,42
2	0	4	83,50	90,40	16	1	2	35,60	29,45
4	0	4	82,10	87,42	17	1	2	102,50	81,53
6	0	4	14,70	7,51	18	1	2	48,70	52,13
8	0	4	48,90	46,76	19	1	2	92,70	71,49
10	0	4	62,80	53,36	20	1	2	69,10	67,33
12	0	4	10,00	7,81	21	1	2	87,80	69,22
14	0	4	26,40	12,16	22	1	2	9,50	7,20
16	0	4	41,80	35,72	23	1	2	57,10	57,04
2	0	5	58,50	82,58	2	1	3	91,00	85,15
4	0	5	62,00	83,84	3	1	3	29,30	12,85

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	1	3	67,90	66,72	0	2	3	93,30	90,10
5	1	3	34,60	34,74	0	2	4	111,50	110,64
6	1	3	15,20	18,92	0	2	5	98,10	106,91
7	1	3	48,60	53,45	2	2	1	82,50	82,57
8	1	3	83,10	80,02	4	2	1	81,30	85,98
9	1	3	77,00	65,18	6	2	1	36,10	24,92
11	1	3	81,00	61,81	8	2	1	63,40	72,95
12	1	3	31,60	35,55	10	2	1	79,80	81,19
13	1	3	74,00	76,88	12	2	1	2,80	3,42
14	1	3	82,10	67,58	14	2	1	17,60	19,44
15	1	3	77,20	74,23	16	2	1	70,10	43,45
16	1	3	30,70	24,60	18	2	1	65,10	30,66
17	1	3	88,30	64,86	20	2	1	57,20	20,88
18	1	3	43,60	40,62	22	2	1	31,20	17,24
19	1	3	78,10	60,24	24	2	1	39,70	38,53
20	1	3	43,90	53,59	2	2	2	82,90	80,52
21	1	3	52,10	56,79	4	2	2	80,40	77,90
2	1	4	58,30	66,37	6	2	2	45,70	40,08
3	1	4	36,40	19,80	8	2	2	68,70	58,33
4	1	4	40,90	47,66	10	2	2	65,30	56,08
5	1	4	44,60	32,54	12	2	2	8,60	10,25
6	1	4	12,00	13,81	14	2	2	19,30	13,48
7	1	4	51,60	54,66	16	2	2	26,10	19,27
8	1	4	52,70	53,61	18	2	2	24,60	14,06
9	1	4	75,40	61,23	20	2	2	23,20	13,83
10	1	4	30,80	29,09	22	2	2	0,00	1,55
11	1	4	60,10	53,43	2	2	3	66,20	46,25
12	1	4	23,40	22,95	4	2	3	52,40	37,54
13	1	4	75,90	65,57	6	2	3	92,20	70,32
14	1	4	40,10	39,98	8	2	3	52,00	42,01
15	1	4	83,10	62,37	10	2	3	33,60	20,58
16	1	4	10,00	13,65	12	2	3	55,60	35,65
17	1	4	39,60	50,59	14	2	3	30,70	14,96
2	2	0	105,00	118,43	16	2	3	10,40	5,71
4	2	0	120,00	127,76	18	2	3	9,30	6,11
6	2	0	5,00	0,79	20	2	3	9,60	3,27
8	2	0	89,60	90,02	2	2	4	67,40	36,69
10	2	0	119,90	117,69	4	2	4	57,70	22,99
12	2	0	40,30	31,85	6	2	4	116,20	81,25
14	2	0	32,60	12,02	8	2	4	60,20	30,77
16	2	0	109,40	67,24	10	2	4	4,20	1,72
18	2	0	78,60	56,13	12	2	4	79,70	43,75
20	2	0	34,40	39,27	14	2	4	18,80	12,31
22	2	0	25,00	34,78	2	2	5	12,00	24,43
24	2	0	44,00	54,23	4	2	5	10,00	11,58
0	2	1	34,20	29,05	6	2	5	82,80	76,70
0	2	2	55,90	51,23					

IMPRIMÉ EN FRANCE

DÉPÔT LÉGAL ÉD. N° 1752.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 6110. 11-1970.